Vorschläge zur Verarbeitung von Pyritasche in der Schweiz

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

ERNST SCHAFFNER

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei J. Frehner
1920

Vorschläge zur Verarbeitung von Pyritasche in der Schweiz

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

ERNST SCHAFFNER

aus Basel

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BASEL
Buchdruckerei J. Frehner
1920

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe.*

BASEL, den 6. Februar 1920.

Prof. Dr. W. Matthies
Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548209_0043

Einleitung.

Die Pyritasche entsteht durch Rösten des Pyrits bei der Schwefelsäurefabrikation als pulvriges Produkt, das zum größten Teil aus Eisenoxyd besteht und je nach der Qualität der Röstung einen oft bis zu 6 % betragenden Schwefelgehalt aufweist. Dazu enthält sie noch alle bei der Röstung nicht verflüchtigten Bestandteile, in der Hauptsache Gangart und je nach der Herkunft des Pyrits Kupfer- und Zinkerze. Ist der Gehalt an wertvolleren Metallen groß genug, so werden die Abbrände nach besonderen Verfahren[1]) aufgearbeitet. Die Aufbereitungsrückstände und die kupfer- und zinkarmen Aschen konnten nicht verwendet werden, obschon sie mit ihrem Eisengehalt von 60 bis 65 % ein reiches Erz darstellen, da im Hochofem nur stückige Erze verhüttbar sind. In den großen Betrieben des Auslands, die Anlagen zur Stückbarmachung von Gichtstaub, von mulmigen Erzen und von aus armen Erzen aufbereiteten Schlichen angegliedert hatten, wurden freilich Pyritaschen schon lange verwertet.

In der Schweiz stellte sich nun während des Weltkriegs der Uebelstand ein, daß die Schwefelsäureindustrie große Mengen von Pyritasche produzierte, und daß gleichzeitig Mangel an Roheisen und an allen andern siderurgischen Produkten herrschte, während der einzige Hochofen unmöglich die große Masse der pulvrigen Pyritasche bewältigen konnte. Eine Ausfuhr derselben war ebenfalls ausgeschlossen. So ergab sich die Frage, ob es möglich sei, ein für schweizerische Verhältnisse geeignetes Verfahren zur Aufarbeitung von Pyritasche zu finden.

Eine aus Vertretern des Schweizerischen Volkswirtschafts-Departements, der Hochschulen und der chemischen Industrie bestehende Studienkommission nahm im Jahre 1917 das Problem in ihr Programm auf und setzte zum Studium der Frage eine Subkommission, die Studienkommission „P“ ein, auf deren Anregung hin die vorliegende Arbeit entstanden ist.

---

[1]) *Sten Lilja,* Met. and chem. Eng. 1910, 395; Fischers Jahresb. 1910, 273.
E. Kotheny, Schmidt-Rassow Jahresb. 1911, 326.
C. P. Debusch, D. R. P. 269,774, Rassow-Schmidt-Everding Jahresbericht 1914, 158.

Bei der Verhüttung von Pyritasche im Hochofen müssen zwei Punkte beachtet werden, erstens der schädliche Schwefelgehalt, der, falls er ein gewisses Maß nicht überschreitet, durch Bildung einer entschwefelnd wirkenden Schlacke herausgeschafft werden kann. Eine größere Schlackenmenge erfordert aber auch mehr Koks, und die ökonomische Grenze ist so bald erreicht, wenn man es nicht vorzieht, den Schwefel erst bei der späteren Weiterverarbeitung des Roheisens zu vertreiben, was auch nur mit Verlust teilweise wertvoller Zuschläge wie Mangan möglich ist.

Schwefel ist im Eisen als Schwefeleisen vorhanden, das unter 985° in Eisen unlöslich ist und durch seine Sprödigkeit, die bei Rotglut am größten ist, den sogenannten Rotbruch veranlaßt. Dazu vermindert Schwefel die Lösungsfähigkeit des Eisens für Kohlenstoff und verhindert durch Begünstigung der Unterkühlung die Graphitausscheidung.

Andererseits veranlaßt die pulverförmige Beschaffenheit Schwierigkeiten. Das Material würde als Gichtstaub herausgeblasen oder würde, da durch eine zu dichte Struktur der Beschickung die reduzierenden Gase gezwungen sind, sich besondere Wege zu bahnen und so wirkungslos bei der Gicht austreten, unreduziert bis in den untersten Teil des Ofens gelangen und dort Störungen veranlassen. Man umgeht diese Schwierigkeit durch Stückbarmachung, sei es durch Brikettierung oder Agglomerierung. Beim ersten Verfahren wird das Material mit geeigneten Bindemitteln zu Ziegeln gepreßt[1]), beim andern wird durch Erhitzung eine Sinterung bewirkt, durch die das lockere Produkt ein festes Gefüge erhält[2]). Ich erwähne, daß nach heutigen Erfahrungen mit brikettiertem Material wegen seiner Porosität eine bessere Ausnützung der Reduktionsgase als mit Stückerz erzielt wird.

---

[1]) *Georgs-Marien-Bergwerks- und Hüttenverein*, D. R. P. 69,345, Wagner Jahresb. 1893, 223.
N. Henzel, D. R. P. 71,203, Wagner Jahresb. 1893, 222.
Schüchtermann & Kremer, D. R. P. 64,264, Wagner Jahresb. 1893, 223.
Duisburger Kupferhütte, D. R. P. 78,013, „ „ 1894, 168.
W. Thomlinson, D. R. P. 80,278, „ „ 1895, 142.
R. Fegan, D. R. P. 81,906, „ „ 1895, 142.
F. Wüst, D. R. P. 82,120, „ „ 1895, 142.

[2]) *H. Solbisky*, D. R. P. 158,213; C. 1905, I, 574.
D. R. P. 165,495; C. 1906, I, 109.
G. Gröndal, St. u. E. *31*, 357 (1911); Fischer Jahresb. 1911, 198.
Polysius, D. R. P. 262,241, Schmidt-Rassow-Everding, Jahresb. 1913, 181.
O. Buddeus, D. R. P. 286,692, „ „ „ „ 1915, 99.
J. Savelsberg, D. R. P. 268,093, C. 1914, I, 314.
Metallbank u. Metallurg. Ges. A.-G., Frankf. a. M., D. R. P. 268,159, C. 1914, I, 314.
G. Hentschel, D. R. P. 302,281, C. 1918, I, 320; D. R. P. 306,152, C. 1918, II, 326.

Ein Teil der in der Schweiz jährlich abfallenden Pyritasche kann im Hochofen von Choindez nur darum verhüttet werden, weil der geringe Schwefelgehalt des dort verwendeten Bohnerzes die Aufnahme einer begrenzten Menge brikettierter Pyritasche in den Möller gestattet. Eine Verhüttung des gesamten Anfalls ist daher nur möglich, wenn die Abbrände vorher entschwefelt und stückbar gemacht werden können. Bei unseren Verhältnissen spielt aber der Preis der zu importierenden Kohle die Hauptrolle, und während des Krieges ist dieser Faktor so groß geworden, daß den im Auslande erprobten, ähnliche Verfahren zur Stückbarmachung nicht ohne weiteres zu verwirklichen sind.

Das Problem mußte daher nach ganz andern Gesichtspunkten behandelt werden und in erster Linie mit dem Vorsatz, bei allen möglichen Verfahren die Kohle durch elektrische Energie zu ersetzen. Dadurch ergeben sich folgende Möglichkeiten:

1. Die Pyritasche wird durch elektrische Erhitzung nachgeröstet und kann dann als schwefelarmes Erz, eventuell in einem elektrischen Hochofen, verhüttet werden. Die Stückbarmachung soll womöglich mit der Nachröstung verbunden werden.
2. Wenn Pyritasche in reduzierender Atmosphäre den Schwefel leicht abgibt, können wir mit geeigneten Reduktoren direkt Eisen erhalten. Als solche dürften Wasserstoff, Generatorgas, Wassergas und vielleicht Kohle selbst in Betracht kommen.
3. Es ist zu versuchen, ob Ferrosilizium im elektrischen Ofen aus Pyritasche erschmolzen werden kann.
4. Schließlich ist festzustellen, ob die Abbrände in wässriger oder schmelzflüssiger Elektrolyse zu Eisen reduziert werden können. Diese Möglichkeit wäre die idealste Lösung der Frage.

Die folgenden Untersuchungen sind in diesen 4 Richtungen angestellt worden.

Erstes Kapitel.

Methodisches.

Meine erste Aufgabe war, mit einer vollständigen Analyse der Pyritasche eine Grundlage zu schaffen, von der aus ich die für die zu unternehmenden Versuche wichtigsten Faktoren erkennen und einschätzen konnte. Zugleich bot mir diese Vorarbeit Gelegenheit, die für spätere Analysen, wobei ich an die immer wieder vorkommende Bestimmung des Schwefels denke, geeigneten Methoden kennen und beurteilen zu lernen.

Die Firma *Chemische Fabrik Uetikon (vorm. Gebr. Schnorf)* hatte mir in verdankenswerter Weise 20 kg lufttrockene und nach beiliegender Analyse 0,93 % Schwefel enthaltende Pyritasche zur Verfügung gestellt. Von diesem Produkt reservierte ich 5 kg für die späteren Versuche, und die daraus durch Unterteilung erhaltene Durchschnittsprobe von ca. 50 gr wurde so lange pulverisiert, bis sie durch ein feinmaschiges Beuteltuch ging.

Von den in der Literatur beschriebenen Methoden zur Bestimmung des Schwefels in Kiesen und Abbränden kamen für mich nur die beiden in der Praxis erprobten Vorschriften von *R. Fresenius*[1]) und von *Fr. Böckmann*[2]) in Betracht, bei denen die zu untersuchende Substanz mit einem Gemisch von wasserfreier Soda und Salpeter, bezw. Kaliumchlorat aufgeschlossen wird. Die in der Technik ausschließlich angewandte Methode von *Lunge* schied für mich zum voraus aus, da beim Lösen des Erzes in Salpetersalzsäure die Gefahr besteht, daß Schwefelwasserstoff entweicht.

Bevor ich über die Analysen selbst berichte, möchte ich noch einige Schwierigkeiten erwähnen.

Durch die Kriegszeit war es ein für alle Mal ausgeschlossen, die Aufschließungen im Platintiegel vorzunehmen; Tiegel aus Reinnickel waren auch nicht erhältlich, sodaß ich zuerst Eisen- und Porzellantiegel verwenden mußte. Bei den in Eisentiegel vorgenommenen Schmelzen erhielt ich in großem Intervall schwankende Werte für Schwefel; dazu störte das Abblättern der bei der hohen Temperatur entstandenen Oxydschicht, während die durch Angriff

[1]) Z. f. anal. Chem., *16*, 335; Treadwell 4. Aufl., 266.,
[2]) Z. f. anal. Chem., *21*, 90; Treadwell, 4. Aufl., 269.

der Porzellantiegel aufgeschlossene Kieselsäure ein mehrmaliges langwieriges Abdampfen der Lösungen erforderte. Schließlich erwies sich die Anwendung eines Tiegels aus reinem Silber für meine Schmelzen als allein zweckmäßig, und ich erhielt auch auf diese Weise sofort übereinstimmende Werte.

Eine weitere Schwierigkeit war die Beschaffung von schwefel- resp. sulfatfreien Reagentien. Salpeter und Kaliumchlorat waren rein, während ich Soda aus reinem Natriumbicarbonat durch Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz darstellte. Dabei vermied ich die Absorption von Schwefeldioxyd aus dem Leuchtgas durch Verwendung eines Spiritusbrenners. Aus dem gleichen Grunde erhitzte ich die alkalischen Schmelzen nicht auf freier Flamme, sondern in einem kleinen elektrischen Tiegelofen. Bei späteren Analysen war ich gezwungen, mit gewogenen Mengen von Reagentien mit bekanntem Schwefelgehalt zu arbeiten.

1. Gesamtschwefel.

Ich mischte ca. 1 gr der Durchschnittsprobe mit 5 gr einer Mischung von 4 Gewichtsteilen wasserfreiem Natriumcarbonat und 1 Teil Kalisalpeter im Silbertiegel mit einem Platindraht gut durch. Den bedeckten Tiegel wärmte ich darauf im elektrischen Tiegelofen langsam an und steigerte schließlich die Temperatur bis auf ca. 850°. Sobald die Mischung in eine klare Schmelze übergegangen war, unterbrach ich den Heizstrom. Die in kochendem Wasser gelöste Schmelze wurde filtriert, und das unlösliche Ferrihydroxyd auf dem Filter mit heißer Sodalösung ausgewaschen. Das angesäuerte Filtrat wurde mehrmals in einer Porzellanschale zur Staubtrockene eingedampft. Nur so wurde die schädliche Salpetersäure vertrieben, und die aufgeschlossene Kieselsäure unlöslich gemacht. Der erkaltete Trockenrückstand wurde mit konzentrierter Salzsäure angefeuchtet, mit heißem Wasser aufgenommen und filtriert; im auf 300 cm^3 verdünnten Filtrat wurde das Bariumsulfat gefällt. Am folgenden Tag wurde der Niederschlag filtriert und nach dem Auswaschen naß im elektrischen Ofen verascht. Diese Veraschungsart hat sich sehr gut bewährt, da bei langsamem Anwärmen das Wasser ohne Spritzen verdunstet, das Filter langsam verkohlt und die teerartigen Verbrennungsprodukte sich nicht an den kältern Teilen des Porzellantiegels kondensieren, wo sie schwer nur entfernt werden können. Außerdem ist der Tiegel im Ofen vor jedem störenden Luftzug geschützt. Die *Böckmann*'sche Methode ist vielleicht der obigen nicht gleichwertig, doch hat sie den Vorteil der schnelleren Ausführung, da die entstandene Chlorsäure sich mit Salzsäure zersetzt und das Abdampfen zur Trockne sich so erübrigt. Bei späteren Versuchen erhielt ich nämlich mit der Methode von *Fresenius* viel zu hohe Werte für Schwefel, was ich mir nur durch

das mehrmalige Abdampfen erklären konnte, weshalb ich nur noch nach *Böckmann* analysierte.

	I nach Fresenius	II nach Fresenius	III nach Böckmann
Angew. Substanz	1,1364 gr	1,0314 gr	1,0143 gr
$BaSO_4$	0,0720 „	0,0637 „	0,0675 „
% S	0,87 %	0,85 %	0,91 %

Mittel aus I und II = 0,86 % S.

2. Auswaschbarer Schwefel.

Pyrit zerfällt bei der Verwitterung in Ferrosulfat und Schwefelsäure[1]), ja *E. T. Allen* und *J. Johnston*[2]) geben sogar an, daß Pyrit schon beim Zerreiben Ferrosulfat bilde. Ich bestimmte diesen Sulfatgehalt der Pyritasche durch Auswaschen mit siedendem Wasser und Fällen des Filtrats nach bekannter Methode und erhielt in zwei Versuchen Uebereinstimmung.

	I	II	Mittel
Angew. Substanz	1,1248 gr	1,0814 gr	
$BaSO_4$	0,0524 „	0,0551 „	
% S	0,66	0,70	0,68
% SO_3	1,63	1,75	1,69

3. Eisen bezw. Eisenoxyd.

Zur Bestimmung der Gesamtmenge dampfte ich 1 gr Pyritasche in einem Oxydationstiegel mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbad ab, brachte den Rückstand bis zur Staubtrockene und wiederholte diese Prozedur nach Befeuchten mit Salpetersäure so lange, bis die Gangart rein weiß erschien. Den Rückstand nahm ich mit salpetersäurehaltigem Wasser auf, filtrierte die gelbe Lösung ab und bestimmte nach Fällung mit Ammoniak das Eisen als Eisenoxyd.

Angew. Substanz	1,1248 gr
Fe_2O_3	0,9508 „
% Fe_2O_3	86,50
% Fe	*60,50 Gesamteisen*

Durch Auflösen von ca. 0,3 gr Pyritasche mit Salzsäure im Ventilkölbchen und nachheriger Titration mit 0,1-n. Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von *Reinhardt'scher* Lösung ermittelte ich das als Ferrosulfat vorhandene Eisen zu:

Angew. Substanz	0,3091 gr
0,1-n. $KMnO_4$	0,54 cm^3
% Fe	*0,97 Ferroeisen*

[1]) *Hintze*, Handb. d. Mineralogie, I, 713.
[2]) Z. f. anorg. Chem., *69*, 102—121 (1911).

Bei Versuchen zur direkten Bestimmung des nur als Ferrioxyd vorhandenen Eisens nach der titrimetrischen Methode erhielt ich stets zu niedrige Werte, da beim Auflösen der Pyritasche im Ventilkölbchen mit Salzsäure die Gangart nie weiß wurde; ich war so gezwungen, die Zahl für Ferrioxyd aus dem Wert des Gesamteisens unter Berücksichtigung der für Ferrosulfat und Pyrit gefundenen Zahlen zu berechnen.

4. Gangart.

Bei der Bestimmung des Gesamteisens erhielt ich rein weiße Kieselsäure.

Angew. Substanz	1,1248 gr
SiO_2	0,1257 „
% SiO_2	*11,34*

5. Feuchtigkeit.

Ich erwärmte ca. 1 gr des lufttrockenen Durchschnittsmusters im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz.

	I	II	Mittel
Angew. Substanz	0,9802 gr	1,0817 gr	
Abnahme	0,0046 „	0,0053 „	
% H_2O	0,47	0,49	*0,48*

Zusammenstellung.

Feuchtigkeit . . . . . 0,48 % H_2O
Gangart . . . . . 11,34 % SiO_2
Gesamtschwefel . . . . . 0,86 %
davon auswaschbar . . . 0,68 % = 1,69 % SO_3
bleibt Sulfid-Schwefel . . 0,18 % . . . . . 0,34 % FeS_2 } m. 0,16 % Fe }
Gesamteisen . . . . . 60,50 %
Ferroeisen 0,97 % = 1,25 % FeO . . . . 1,39 % SO_3
Fe als FeS_2 0,16 % 1,13 %
bleibt Fe . . . . . 59,37 % = 84,89 % Fe_2O_3

Auf Grund dieser Zahlen komme ich zu folgendem Endresultat:

H_2O . . .	0,48 %
SiO_2 . . .	11,34 %
FeS_2 . . .	0,34 %
$FeSO_4$ . .	2,64 %
Fe_2O_3 . .	84,89 %
SO_3 . . .	0,30 %
Total	99,99 %

Den sulfidischen Schwefel führe ich in der Zusammenstellung als Pyrit auf, da Pyritasche mit Salzsäure keinen auf Schwefeleisen hinweisenden Schwefelwasserstoff entwickelt. Der Pyrit ist in kleinen Partikeln in der Gangart eingeschlossen und deshalb beim Röstprozeß der Zersetzung entgangen. Erst durch feines Pulvern des groben Korns kann er der Aufschließung durch Alkali oder Salpetersäure zugänglich gemacht werden. Die Anwesenheit von Sulfationen im Abbrand läßt sich nicht allein durch die Verwitterung von unzersetztem Pyrit nach der Gleichung:

$$2\,FeS_2 + 2\,H_2O + 7\,O_2 = 2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4$$

erklären, da dann mindestens die Hälfte des gefundenen Sulfations als Schwefelsäure resp. Ferrisulfat vorhanden sein müßte; die Oxydation des Ferrosulfats an der Luft würde eher noch den Anteil an Ferrisulfat vergrößern. Wahrscheinlich ist Pyrit oder Schwefeleisen schon beim Röstprozeß durch die Kontaktwirkung des Eisenoxyds zu Ferrosulfat und Schwefelsäure oxydiert worden, und da Ferrosulfat beständiger als Schwefelsäure ist — Schwefelsäure ist bei der dort herrschenden Temperatur schon längst in Wasser und Schwefeltrioxyd zerfallen —, überwiegt im Röstprodukt das Ferrosulfat.

Zweites Kapitel.

Verhalten des Schwefels in oxydierender Atmosphäre.

Bei Versuchen zur Austreibung des Schwefels, die als vorbereitende Operationen der Verhüttung von Pyritasche im Hochofen gedacht sind, kann es sich wegen der in der Einleitung besprochenen Verhältnisse nur um elektrische Erhitzung handeln, und bei dieser ist wiederum eine Anordnung am rationellsten, wo das zu erhitzende Material selbst als Heizwiderstand dient. Ich untersuchte deshalb zuerst die Leitfähigkeit von Pyritasche.

Qualitativ: Ein aus trockener Pyritasche mit einer eisernen Presse geformter Zylinder von 15 mm Durchmesser und 20 mm Höhe wurde in einem Glasrohr zwischen 2 Kupferelektroden gespannt, die mit einer Wheatstone'schen Brücke verbunden waren. Die Elektroden wurden durch ein zu einer Feder gebogenes Bandeisen zusammengepreßt. Der Widerstand konnte aber nicht einmal durch Einschaltung von Vergleichswiderständen bis zu einer Million Ohm bestimmt werden. Ein weiterer Versuch, bei dem ich die gleiche Apparatur in den Stromkreis einer Glühlampe einschaltete,

bestätigte, daß Pyritasche bei gewöhnlicher Temperatur ein Nichtleiter ist.

Es blieb also nur noch die Möglichkeit, die Leitfähigkeit bei erhöhter Temperatur zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke änderte ich die obige Anordnung, wie folgt, ab:

Als ein Pol diente ein umgekehrt auf eine isolierende Unterlage gestellter Eisentiegel, als Gegenpol der Kopf einer Schraube, die mit einem zu ihr senkrecht stehenden Hebelarm mit Laufgewicht verbunden war. Dieser war mit einem Bandeisen in einem Stativ befestigt. Mit dem Gewicht konnte ich die Hebelwirkung variieren und durch Regulieren der Schraube den Druck senkrecht zu dem auf dem Eisentiegel stehenden Preßzylinder wirken lassen, wodurch ein besserer Kontakt als mit der Feder erreicht wurde. Die Apparatur war in den Stromkreis einer Glühlampe mit 220 V eingeschaltet.

Da die aus lufttrockenem Material gepreßten Zylinder leicht zerfielen, befeuchtete ich die Pyritasche mit Wasser und erhielt so Körper von größerer Druckfestigkeit.

Nach Einschalten des Stromes wurde der Zylinder mit der Stichflamme des Lötrohrs möglichst rundum erhitzt, und bei genügend langem Erhitzen trat plötzlich Kontakt und helles Leuchten der Lampe ein. Anfänglich war nur die eine Hälfte des Zylinders glühend, doch nach und nach griff die Umwandlung auch auf die benachbarten Teile über, bis schließlich der ganze Körper gleichmäßig glühte. An den Stellen höchster Temperatur trat Schmelzung und infolgedessen Bildung von kleinen Lichtbogen ein, welche die Sinterung des vorher lockern Materials begünstigten. Nach dem Erkalten und Zerschlagen zeigte der Zylinder ein krystallines, zerklüftetes Gefüge, und ich konnte schwarze Partikel mit dem Magneten aus dem Gemisch entfernen. Das Eisenoxyd war also offenbar bei der hohen Temperatur teilweise in Magnetit übergegangen.

Quantitativ: Nach diesem Versuche war eine quantitative Bestimmung der Leitfähigkeit das nächste Ziel. Ich benützte eine ähnliche Anordnung wie beim qualitativen Versuch. Den zu messenden Zylinder mit den beiden Elektroden brachte ich in einen elektrischen Tiegelofen und verband den Widerstand mit einer Wheatstone'schen Walzenbrücke, die mit einem Induktorium verbunden war. Das Stromminimum in der Brücke bestimmte ich mit dem Telephon. Zur Temperaturmessung brauchte ich ein *Le Châtelier*'sches Thermoelement mit Platin- und Platin-Rhodium-Drähten, deren Lötstelle im Tiegelofen auf gleicher Höhe wie der zu erhitzende Zylinder angebracht war. Die elektromotorische Kraft des Thermostroms maß ich mit einem Millivoltmeter von *Keiser & Schmidt.*

Ich führte die Messungen an Preßzylindern von verschiedenem Querschnitt und von verschiedener Länge aus und reduzierte die gefundenen Werte, um die Messungsserien miteinander vergleichen zu können, nach der Gleichung:

$$\text{gemessener Widerstand} = \frac{\text{Länge}}{\text{Querschnitt}} \times \text{spez. Widerstand}$$

durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{\text{Querschnitt}}{\text{Länge}}$ auf den Widerstand eines Zylinders von 1 cm^2 Querschnitt und 1 cm Länge, d. h. den spezifischen Widerstand.

In der folgenden Tabelle führe ich die Werte von 3 gemessenen Körpern auf, aber erst bei Temperaturen über 500°, da eine meßbare Leitfähigkeit erst von diesem Punkte an auftritt.

Tabelle I.

Temp. °	Spezifische Widerstände			
	I	II	III	
	Ohm	Ohm	Ohm	
510	145,578	45,336	630,830	
590	17,476	13,876	220,820	
650	6,202	5,559	80,340	Körper I:
700	2,922	2.554	46,510	Durchm. 14,35 mm
710	1,870	—	26,400	Höhe 4,24 „
720	1,390	957(725°)	22,183	
730	1,235	—	19,846	Körper II:
740	752	—	17,716	Durchm. 10,35 mm
750	—	553	15,700	Höhe 10,42 „
800	—	226	6,467	
850	—	111	2,092	Körper III:
900	—	54	606	Durchm. 10,20 mm
930	—	28	196	Höhe 5,50 „
940	—	25	156	
950	—	20	—	
970	—	16	—	

Trägt man die Werte in einem Koordinatensystem auf, so entstehen hyperbelähnliche Kurven. Die Kurven von Körper I und II stimmen nahezu überein, während die Kurve von Körper III erst bei um ca. 150° höheren Temperaturen gleiche Werte zeigt. Die Verschiedenheit kann durch die verschiedene Dichte der Zylinder erklärt werden.

Vergleicht man die reziproken Werte der spezifischen Widerstände von Körper II:

725° . .	$1045 \cdot 10^{-6}$	rez. Ohm
750° . .	$1808 \cdot 10^{-6}$	„ „
800° . .	$4425 \cdot 10^{-6}$	„ „
850° . .	$900 \cdot 10^{-5}$	„ „
900° . .	$1851 \cdot 10^{-5}$	„ „

mit der Leitfähigkeit schlecht leitender Körper nach *Landolt-Börnstein, Phys. Tab. 1079:*

Magnetit bei 40°	$1827 \cdot 10^{-5}$	rez.	Ohm
Kohlenstab bei 15° . . .	$2880 \cdot 10^{-5}$	„	„
	$1348 \cdot 10^{-5}$	„	„
Graphit bei 0°, aus Sibirien	$8196 \cdot 10^{-5}$	„	„
Graphit bei 0°, Bleistift . .	$1051 \cdot 10^{-6}$	„	„
Gasretortenkohle bei 0° . .	$1813 \cdot 10^{-5}$	„	„
	$1360 \cdot 10^{-5}$	„	„

so folgt, daß Pyritasche erst über 700° genügende Leitfähigkeit besitzt, also mindestens so hoch vorerhitzt werden muß, um selbst als Heizwiderstand dienen zu können.

Da bei den oben beschriebenen qualitativen Versuchen die Bildung von Magnetit nachgewiesen worden war, drängte sich die Frage auf, ob diese Leitfähigkeit bei höherer Temperatur vielleicht nur die Folge einer chemischen Umwandlung sei?

Mit einer vollkommeneren Anordnung konnte ich diesen Einwand widerlegen. Ich versilberte die Kupferelektroden, füllte den elektrischen Ofen mit isolierendem Asbestpulver vollständig aus und maß die Widerstände eines Preßzylinders bei steigender und fallender Temperatur. Da bei der ersten Messung die absteigenden Werte viel niedriger als die entsprechenden aufsteigenden waren, wiederholte ich den Versuch mit dem gleichen Zylinder nach dem Erkalten und erhielt dann, wenigstens bei den höheren Werten, Deckung der sich entsprechenden Kurvenäste. Bei den großen Widerständen bei tieferen Temperaturen sind die Versuchsfehler viel zu groß.

Tabelle II.

Temp. °	Aufsteigend		Absteigend		Temp. °	Aufsteigend		Absteigend	
	I	II	I	II		I	II	I	II
	Ohm	Ohm	Ohm	Ohm		Ohm	Ohm	Ohm	Ohm
550	4464	—	1053	—	777	270	282	155	192
569	2759	1849	751	1421	797	238	232	139	171
589	1907	1309	613	1123	816	217	218	129	154,5
609	1403	1070	504	901	834	196	196	118	135
628	1100	848	420	770	852	162	167	108	123
647	938	730	358	592	870	135	147	100	113
666	782	626	312	471	888	117	129	92	102
685	610	524	279	402	905	100	111	83,5	94
704	506	453	242	344	923	92	96	76	87
722	424	393	213	302	941	83,5	86	73	83
740	360	330	187	271	959	79,5	80,5	—	—
758	312	287	168	225					

Die Differenz zwischen aufsteigender und absteigender Kurve erkläre ich durch die große Empfindlichkeit des Thermoelements,

das beim Aufsteigen zu hohe, beim Absteigen zu tiefe Temperaturen anzeigte.

Da aus den Messungen hervorgeht, daß Pyritasche erst bei Temperaturen über 700° eine genügende Leitfähigkeit besitzt, war nachzuprüfen, ob die zum Vorwärmen nötige Temperatur eine erhebliche Verminderung des Schwefelgehalts bewirken könne?

Ich glühte 5 gr Pyritasche bei 700° bis zur Gewichtskonstanz (Versuch Nr. 1 in Tabelle III) und erhielt ein Röstprodukt von 0,6 % Schwefel, also nur eine Verminderung des Schwefels um 0,26 %. In der Folge wandte ich nur noch 1 gr bei den Versuchen an.

Urspr. S-Gehalt 0,86 % n. Fresenius,
0,91 % „ Böckmann.

Tabelle III.

No.	Roh-prod.	Temp. °	Zeit	Angew. Subst.	$BaSO_4$	% S	Abnahme des S	Analysische Methode
	gr		Std.	gr	gr		%	
1	5	700	4	1,0734	0,0472	0,60	0,26	
2	ca. 1	1050	2	0,6471	0,0259	0,55	0,31	nach Fresenius
3	„ 1	1300	2	1,0659	0,0409	0,53	0,33	
4	„ 1	700	4	1,1419	0,0416	0,50	0,41	nach Böckmann
5	„ 1	830	8	1,0547	0,0335	0,44	0,47	

Versuch Nr. 3 wurde in einem elektrischen Kohlerohrofen (Tammannofen) in einem Luftstrom ausgeführt. Die Pyritasche sinterte zu einer magnetischen Masse zusammen.

Da durch Erhitzen auf 700° und 830° keine erhebliche Verminderung des Schwefelgehalts eintrat, schritt ich zu Versuchen bei höherer Temperatur mit elektrischer Widerstandserhitzung in dem folgenden einfachen Apparat: Zwei als Elektroden dienende Eisenstäbe von 10 mm Durchmesser ruhen in zwei wagrechten, in der gleichen Achse liegenden Eisenrohren, die durch senkrechte Stützen auf einer Eisenschiene voneinander isoliert befestigt sind. Die eine Eisenelektrode kann mit einer isolierten Schraube in Richtung der andern feststehenden Elektrode verschoben werden, wobei eine zwischen der stoßenden Schraube und der Elektrode befestigte Feder mit Hülse den Druck auf den zwischen die Stirnseiten der Elektroden gebrachten Zylinder aus Pyritasche ausübt. Ein Regulierwiderstand und Hitzdraht-Ampèremeter vervollständigten die Anordnung. Der Zylinder wurde nach Einschalten des Stromes bis zum Beginn der Leitfähigkeit vorerhitzt. Bei den in Tabelle IV aufgeführten Versuchen erhitzte ich mit 110 Volt Wechselstrom bei verschiedenen Stromstärken. Die Temperatur bestimmte ich mit einem Wanner-Pyrometer, und zwar sind die unten angegebenen Zahlen nur Mittelwerte, da beim Erhitzen ein Zylinder nicht die gleiche Helligkeit zeigte, vielmehr wanderte die hellste Stelle langsam

über die ganze Oberfläche. In einer besondern Kolonne führe ich die jeweils höchste beobachtete Temperatur auf, die ich bei Bildung rasch verschwindender Lichtbogen abgelesen habe.

Tabelle IV. Pyritasche 0,91 % S.

No.	Durchm. des Zylind.	Höhe des Zylind.	Dauer der Erhitzg.	Amp.	Durchschnitts-Temp.	Höchst-Temp.	Angew. Subst.	$BaSO_4$	% S
	mm	mm	Min.		°	°	gr	gr	
1	10	22	35	9	1200–1250	1417	1,0136	0,0704	0,95
2	10	15	60	9	1200–1250	1446	1,0018	0,0135	0,185
3	10	24	90	18	1300–1350	1462	1,0169	0,0122	0,165

Bei Versuch Nr. 1 verwendete ich nur einen beliebigen Teil des Zylinders zur Analyse und erhielt deshalb, da beim Glühen eine Seigerung des Schwefels wohl möglich ist, 0,95 % Schwefel, also mehr als im ursprünglichen Produkt. Bei den spätern Versuchen pulverisierte ich immer den ganzen Körper unter gutem Durchmischen.

Da eine höhere Temperatur die Austreibung des Schwefels zu begünstigen schien, setzte ich eine Reihe von Parallel-Versuchen mit gleich großen Körpern und verschiedenen Stromstärken an. Zur Beurteilung, ob Eisenoxyd dabei in Eisenoxyduloxyd übergehe, bestimmte ich im Reaktionsprodukt den Gehalt an Ferroeisen titrimetrisch. Die ursprüngliche Pyritasche enthält 0,97 % $Fe^{\cdot\cdot}$.

Zylinder von 10 mm Durchmesser,
Tabelle V. 18 „ Höhe.

No.	Dauer der Erhitzung	Amp.	Durchschnitts-Temp.	Höchst-Temp.	Angew. Substanz	$BaSO_4$	% S	% $Fe^{\cdot\cdot}$
	Min.		°	°	gr	gr		
1	30	6	1200–1300	1430	1,0667	0,0150	0,193	9,00
2	30	12	1300–1350	1450	1,0248	0,0118	0,158	—
3	30	18	1350–1400	1470	0,9869	0,0086	0,119	12,14

Bei Versuch Nr. 3 schmolz der Zylinder so schnell zusammen, daß ich nur durch rasches Nachtreiben der Preßschraube den Kontakt aufrecht erhalten konnte.

Die Versuchsserie zeigt deutlich eine Verminderung des Schwefels mit steigender Temperatur, was wahrscheinlich mit der Umwandlung von Eisenoxyd in Eisenoxyduloxyd zusammenhängt, da der dabei entstehende Sauerstoff den Schwefel viel leichter oxydiert als der Luftsauerstoff. Auch der Sauerstoffverlust steigt mit höherer Temperatur und meine Beobachtungen stimmen mit der Literatur überein. *E. J. Kohlmeyer*[1]) gibt die Sinterungstemperatur von Eisenoxyd zu 1370° an und bezeichnet diese auch als Punkt der

[1]) C. 1913, *2*, 340.

beginnenden Sauerstoffabgabe. Bei Versuch Nr. 1 war das Produkt nicht so stark gesintert und enthielt immer noch Räume mit pulvrigem Eisenoxyd, während bei Versuch Nr. 3 die Erweichung so rasch erfolgte, daß bei einem ersten Versuche der fest zwischen den Elektroden eingepreßte Zylinder sich von der Elektrode ablöste und zu Boden fiel.

Im Hinblick auf die in der Einleitung dargelegte technische Seite ist die Entschwefelung durch diese Resultate als möglich zu bezeichnen, ebenso ist die Stückbarmachung der pulvrigen Pyritasche verwirklicht, und so vorbereitete Abbrände können im Hochofen mit einer kalkbasischen Schlacke ein schwefelfreies Roheisen liefern.

Hingegen ist die Umwandlung des Eisenoxyds in Eisenoxyduloxyd weniger günstig, da der Magneteisenstein wegen seiner kompakten krystallinen Struktur in größeren Stücken im Hochofen nicht durch die Gase reduziert wird und unverändert ins Gestell gelangt, was einen größeren Koksaufwand bedingt, sodaß man den Magnetit durch besondere Verfahren (z. B. Gröndal-Verfahren) in Eisenoxyd überführt. Bei dem Genannten läßt man auf den in hoher Temperatur befindlichen Magnetit heiße Luft einwirken, wobei in einer exothermen Reaktion Magnetit in Eisenoxyd übergeht und zugleich sintert.

Drittes Kapitel.

Versuche in reduzierender Atmosphäre.

A. Mit gasförmigen Reduktoren.

Die im zweiten Kapitel geschilderten Versuche hatten erst bei Temperaturen über 1200° eine erhebliche Abnahme des Schwefels gezeigt, weshalb ich das Verhalten von Pyritasche bei Temperaturen über 700° im Leuchtgas- und Wasserstoffstrom untersuchte.

O. L. Kowalke[1]) erhitzte Pyrit in oxydierender, neutraler und reduzierender Atmosphäre und gibt an, daß Pyrit bei Erhitzen in Wasserstoff bis 1072° den Schwefel nahezu verliert.

Da bei Versuchen in reduzierenden Gasen zugleich eine Reduktion des Eisenoxyds zu metallischem Eisen eintritt, ergibt sich die Möglichkeit durch magnetische Scheidung des Reduktionsprodukts eine Trennung in schwefelreichere Gangart und schwefelarmes

[1]) Trans. of the Am. Electrochem. Soc., Vol. XIII (1908), pag. 133.

Eisen zu erzielen und somit einer direkten Ueberführung der Pyritasche durch einen folgenden Schmelzprozeß in Stahl.

Ich führte die Versuche mit gewogenen Mengen aus, um aus der Gewichtsabnahme auf den Grad der Reduktion des Eisenoxyds zu Eisen schließen zu können, und bestimmte in dem Reaktionsprodukt den Schwefel nach der *Böckmann*'schen Methode, wobei ich den für Schwefel gefundenen Wert unter Berücksichtigung der Gewichtsabnahme umrechnete, und zahlenmäßig den Schwefel in der ursprünglichen Pyritasche mit dem im Reaktionsprodukt vergleichen zu können.

Bei einigen Versuchen bestimmte ich auch den Schwefel im magnetischen Anteil. Ich trennte das Produkt nach gutem Pulverisieren mit einem Elektromagneten, erzielte aber nie eine quantitative Scheidung in Eisen und Gangart, da durch Kohäsion viele Gangartpartikel vom Eisen mitgerissen wurden. In diesem Eisen bestimmte ich den Schwefel zuerst nach der Methode mit Wasserstoffsuperoxyd[1]). Das Eisen wird in einem Zersetzungskolben mit Salzsäure zersetzt, und der entstandene Schwefelwasserstoff in zwei mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung beschickten Vorlagen aufgefangen. Die Apparatur wird zur Vermeidung von Explosionen vor der Zersetzung mit Wasserstoff gefüllt, und nach dem Aufhören der Gasentwicklung werden durch einen Wasserstoffstrom die letzten Anteile des Schwefelwasserstoffs in die Vorlagen übergetrieben. Die Wasserstoffsuperoxydlösung wird nachher zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs in Schwefelsäure gekocht, und nach dem Ansäuern diese als Bariumsulfat gefällt und bestimmt. Da das 3 prozentige Wasserstoffsuperoxyd von *Merck* viel Sulfat enthielt, reinigte ich es durch zweimalige Destillation bei ca. 60 mm Druck.

Bei Vergleich dieser Methode mit der *Böckmann*'schen erhielt ich nach der letzteren höhere Werte für Schwefel, was ich durch die unvollkommene magnetische Scheidung erkläre, sodaß ich bei den Analysen die Wasserstoffsuperoxyd-Methode, bei der nichtmetallische Anteile ungelöst bleiben, fallen ließ.

Um schwefelfreie Reduktionsgase zu erhalten, ließ ich diese zwei Waschflaschen mit alkalischer Bleiazetatlösung und eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure passieren. Zur Beurteilung der fortschreitenden Entschwefelung leitete ich den aus dem Reduktionsrohr austretenden Gasstrom in Reagenzgläser, die Reagentien auf Schwefelwasserstoff enthielten. Als solche verwendete ich Lösungen von Nitroprussidnatrium, von angesäuertem Kaliumjodat plus Stärke oder von mit Natronlauge nur bis zur Fällung eines weißen Niederschlags versetztem Bleiacetat. Das letzte Reagens erwies sich nach meiner Erfahrung als das empfindlichste und

[1]) *Treadwell*, II, 4. Aufl., 260.

diente mir zum Nachweis geringster Mengen von Schwefelwasserstoff, indem ich einen Tropfen der Bleihydroxydlösung an einem Glasstab in den Gasstrom brachte.

Zur Aufnahme der Pyritasche dienten mir Schiffchen aus reinem Nickel. Diese wurden in Röhren aus *Marquart*'scher Masse oder aus Quarz in einem *Tammann*'schen Kohlerohrofen erhitzt. Zur Temperaturmessung diente ein mittelst eines T-Rohrs aus Glas gasdicht eingesetztes *Le Châtelier*'sches Pyrometer, dessen Lötstelle das Schiffchen mit der Substanz berührte.

I. Versuche mit Leuchtgas.

1. Versuch: Ca. 3 gr Pyritasche wurden nach vorhergehendem viertelstündlichem Durchleiten von Leuchtgas langsam angeheizt. Bei ca. 650° war der Schwefelwasserstoff erstmals nachweisbar. Ich steigerte bis auf 700° und erhitzte bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung, was nach 7 Stunden der Fall war.

Gewicht Ausgangsmaterial . .	3,1445 gr
„ Reaktionsprodukt . .	2,4136 „
Differenz	0,7309 gr
Angew. Substanz	1,0321 gr
$BaSO_4$	0,0385 „
% S im Reaktionsprodukt . .	*0,51* %
umgerechnet mit $\frac{2,4136}{3,1445}$ . . .	*0,39* %
Magnet. Anteil: Angew. Subst. .	1,1333 gr
$BaSO_4$ . . .	0,0135 „
% S	*0,164* %

2. Versuch: 9 Stunden bei 700°, ohne daß die Schwefelwasserstoffentwicklung vollständig aufhörte, um Material zum Vergleich der *Böckmann*'schen mit der Wasserstoffsuperoxyd-Methode bei der Bestimmung des Schwefels im magnetischen Anteil zu erhalten.

Gewicht Ausgangsmaterial . .	4,5049 gr
„ Reaktionsprodukt . .	3,5380 „
Differenz	0,9669 gr
Angew. Substanz	1,1065 gr
$BaSO_4$	0,0472 „
% S	*0,586* %
% S umgerechnet	*0,46* %

Magnet. Anteil:	n. Böckmann	mit H_2O_2
Angew. Substanz	0,8104 gr	1,1027 gr
$BaSO_4$	0,0179 „	0,0156 „
% S	*0,303* %	*0,19* %

3. Versuch: Ich erhitze bei 830° bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung, im ganzen 9 Stunden.

Gewicht Ausgangsmaterial . .	4,5507	gr
„ Reaktionsprodukt . .	3,4674	„
Differenz	1,0833	gr
Angew. Substanz	0,9954	gr
$BaSO_4$	0,0309	„
% S	*0,426*	%
% S umgerechnet	*0,325*	%

Magnet. Anteil: nur nach Böckmann:

Angew. Substanz	1,1417	gr
$BaSO_4$	0,0122	„
% S	*0,147*	%

Bei den Versuchen im Leuchtgas konnte ich eine erhebliche Verminderung des Schwefelgehalts erreichen, doch ist diese nicht größer als die durch Glühen von Pyritasche an der Luft erzielte (s. Tab. III, S. 16).

In Luft:

Bei 700° Versuch Nr. 4 *0,50* % S. 4 Stunden
„ 830° „ „ 5 *0,44* % S, 8 „

In Leuchtgas:

Versuch Nr. 1 *0,51* % S, umger. *0,39* % S, 7 Stunden
„ „ 3 *0,426* % S, „ *0,32* % S, 9 „

Die Ergebnisse mit Leuchtgas stellen sich erst günstiger, wenn man den Gewichtsverlust durch die Reduktion in Berechnung zieht. Die Versuche zeigten ferner, daß bei einer bestimmten Temperatur nur ein bedingter Anteil des Schwefels entfernt werden kann, und zur völligen Austreibung eine 830° um vieles übersteigende Temperatur angewandt werden muß.

II. Versuche mit Wasserstoff.

Die Versuche mit Leuchtgas waren nur angestellt worden, um bei Vorversuchen Wasserstoff zu sparen, und weil sie vielleicht eher ein Bild für ein technisch mögliches Verfahren geben.

Die Versuchsanordnung blieb gleich. Der Wasserstoff wurde einem Kipp'schen Apparat entnommen und wie oben angegeben gewaschen. Die beiden ersten Versuche bei 700° dienten dazu, endgültig die Opportunität der magnetischen Scheidung zu entscheiden.

1. Versuch, 6 Stunden:

Gewicht Ausgangsmaterial . .	4,5768	gr
„ Reaktionsprodukt . .	3,5514	„
Differenz	1,0254	gr

2. Versuch 8 Stunden:

Gewicht Ausgangsmaterial . .	3,0879	gr
„ Reaktionsprodukt . .	2,2464	„
Differenz	0,8415	gr

Ich erhielt in dem magnetischen Anteilen:

	n. Böckmann	mit H_2O_2
1. Versuch:		
Angew. Substanz	0,8347 gr	0,8532 gr
$BaSO_4$	0,0125 „	0,0082 „
% S	*0,206* %	*0,132* %
2. Versuch:		
Angew. Substanz	1,1044 gr	0,8647 gr
$BaSO_4$	0,0257 „	0,0106 „
% S	*0,32* %	*0,168* %

Die Wasserstoffsuperoxyd-Methode liefert also zu niedrige Werte, und die magnetische Scheidung gibt kein schwefelfreies Produkt, sodaß ich bei den folgenden Versuchen nur noch den Schwefel im Reaktionsprodukt bestimmte.

3. Versuch: Ich erhitzte ca. 3 gr Pyritasche 8 Stunden lang bei 830° und konnte hier beim Anheizen bei 500° in dem entweichenden Wasserstoff nach dem Geruch Schwefeldioxyd nachweisen, sodaß sich die Frage ergab, Schwefeldioxyd entstehe vielleicht nach der Gleichung:

$$3\ FeS_2 + 48\ Fe_2O_3 = 33\ Fe_3O_4 + 6\ SO_2.$$

Wenn das so wäre, müßte man auch bei höheren Temperaturen und nicht nur beim Anheizen Schwefeldioxyd nachweisen können, da die Reaktion:

$$3\ Fe_2O_3 = 2\ Fe_3O_4 + O$$

wie auf Seite 14 erwähnt wird, erst bei 1370° beginnt. Das Auftreten von Schwefeldioxyd bei der Reduktion ist vielmehr durch die Dissoziation der in der Pyritasche vorhandenen Eisensulfate zu erklären. Nach verschiedenen Literaturstellen[1]) zerfällt z. B. Ferrisulfat bei 550° unter Abgabe von Schwefeldioxyd.

Ferrosulfat ist beständiger, kann aber wegen der Reaktion:

$$2\ FeSO_4 + 2\ SO_3 \rightleftarrows Fe_2(SO_4)_3 + SO_2$$

auch SO_2 geben (*G. Keppeler* und *J. d'Ans*)[2]). Im Wasserstoffstrom ist die Dissoziation natürlich erleichtert. Ich konnte das Schwefeldioxyd nur am Geruch erkennen, da es unmöglich war, neben dem großen Ueberschuß von Schwefelwasserstoff die kleine Menge Schwefeldioxyd mit einem üblichen Reagens nachzuweisen.

---

[1]) *L. Wöhler, W. Plüddemann* und *P. Wöhler*, B. *41*, 703—717 (1908). *M. Bodenstein* und *T. Suzuki*, Z. El. Ch. *16*, 912—916 (1910).

[2]) Z. Ph. Ch. *62*, 89—118 (1908).

Gewicht Ausgangsmaterial . .	3,2671 gr
„ Reaktionsprodukt . .	2,3644 „
Differenz	0,9027 gr
Angew. Substanz	0,9895 gr
$BaSO_4$	0,0323 „
% S	*0,448* %
% S umgerechnet	*0,325* %

Der Schwefelgehalt stimmt also mit dem im Leuchtgas (Versuch Nr. 3, Seite 21) bei 830° erhaltenen Resultat überein.

4. Versuch: Bevor ich zu Versuchen bei höherer Temperatur überging, unternahm ich einen Parallelversuch in Wasserstoff und Luft bei 830°. Ich erhitzte je 3 Stunden.

	Wasserstoff	Luft
Gewicht Ausgangsmaterial .	1,5641 gr	1,5886 gr
„ Reaktionsprodukt .	1,1361 „	—
Differenz	0,4280 gr	—
Angew. Substanz	1,1158 gr	1,3057 gr
$BaSO_4$	0,0365 „	0,0517 „
% S	*0,449* %	*0,544* %
% S umgerechnet	*0,325* %	—

Der bei der Reduktion gefundene Wert stimmt gut mit dem dritten Versuch überein, ebenso bleibt der Wert von 0,544 % Schwefel im Rahmen der früheren Versuche in oxydierender Atmosphäre (s. Tab. III, S. 16).

5. Versuch: Erhitzen von Pyrit und Schwefeleisen in Wasserstoffstrom. Im 4. Versuch wurde bewiesen, daß Pyritasche den Schwefel in reduzierender Atmosphäre leichter verliert als in oxydierender, und, um die Verhältnisse bei der Reduktion der Eisensulfide mit Wasserstoff studieren zu können, unternahm ich Versuche mit Pyrit und Schwefeleisen.

Ich verwendete aus einer Probe der *Chemischen Fabrik Uetikon* ausgelesene Pyritkrystalle, die ich vor der Reaktion fein pulverisierte. Eine Analyse ergab:

Schwefel:

n. Böckmann	Angew. Substanz . . .	0,5201 gr
	$BaSO_4$	1,9963 „
	% S	*52,73* %
Eisen- und Kieselsäure:		
	Angew. Substanz . . .	0,9252 gr
	Fe_2O_3	0,6193 „
	% Fe	*46,81* %
	SiO_2	0,0043 gr
	% SiO_2	*0,46* %

ergibt für Pyrit:	gefunden	theoretisch
Schwefel . .	52,73 %	53,46 %
Eisen . . .	46,81 %	46,54 %
Gangart . .	0,46 %	—
Total	100,00 %	100,00 %

Da Pyrit bei 624° schmilzt[1]) und Nickelschiffchen durch Schwefelwasserstoff angegriffen werden, wurde ca. 1,5 gr Pyrit in einem Alundumschiffchen langsam angeheizt und die Temperatur nur stufenweise gesteigert, d. h. erst wenn bei einer gegebenen Temperatur die Schwefelwasserstoffentwicklung jeweils aufgehört hatte. Die Abnahme ging nach Kontrolle auf der Wage stufenweise vor sich, und nach 80stündigem Erhitzen bei zuletzt 1080° hörte die Schwefelwasserstoffentwicklung auf.

Gewicht Ausgangsmaterial . .	1,4985 gr
„ Reaktionsprodukt . .	0,6803 „
Differenz	0,8182 gr
In % des Ausgangsmaterials .	*54,60* %

Dieser Wert übersteigt die theoretisch zu erwartende Abnahme (im Pyrit 52,73 %), da nach der obigen Analyse der Pyrit wahrscheinlich Eisenoxyd enthält. Das Reaktionsprodukt bildete silberweiße, duktile Körner, die wegen ihrer Zähigkeit schwer zu zerkleinern waren.

Angew. Substanz	0,6787 gr
$BaSO_4$	0,0039 „
% S	*0,079* %

Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen von *O. L. Kowalke* überein. Nach *Berzelius*[2]) entsteht aus Pyrit durch Glühen bei Luftabschluß Magnetkies Fe_7S_8, das nach *Bredberg*[3]) bei stärkerem Glühen in Einfachschwefeleisen übergeht. Schwefeleisen entstehe auch durch Glühen von Pyrit im Wasserstoffstrom, *H. Rose*[4]).

In der Literatur wird aber angegeben, Schwefeleisen sei durch Wasserstoff nicht reduzierbar, z. B. *Moissan*[5]), was mit den Angaben von *Kowalke* und meinem Versuch nicht übereinstimmt. *Kowalke* gibt leider keine Werte für Schwefel im Reaktionsprodukt, doch läßt sich aus einem Versuch, wo er Pyrit bei schließlich 1172° erhitzte, aus dem Gewichtsverlust, der den theoretischen Wert des Schwefels im Pyrit fast erreicht, entnehmen, daß er Pyrit bis zu metallischem Eisen reduziert hatte. Zur Entscheidung dieser Frage

[1]) *Hintze*, Handb. der Min., I, 721.
[2]) *Hintze*, Handb. d. Min., I, 721.
[3]) Pogg. Ann., *17*, 271 (1829).
[4]) Pogg. Ann., *5*, 533 (1825).
[5]) Traité de chimie minérale, IV, 362.

erhitzte ich ca. 1,5 gr Schwefeleisen von *Poulenc frères*, Paris, auf gleiche Art. Die Analyse des ursprünglichen Produkts ergab:

Schwefel:

n. Bockmann	Angew. Substanz . . .	0,5074 gr
	$BaSO_4$	1,0523 „
	% S	*28,49* %

Eisen- und Kieselsäure:

	Angew. Substanz . . .	1,1475 gr
	Fe_2O_3	1,1426 „
	% Fe	*69,64* %
	SiO_2	0,0036 gr
	% SiO_2	*0,31* %

ergibt für Schwefeleisen:

	gefunden	theoretisch
Schwefel . .	28,49 %	36,48 %
Eisen . . .	69,64 %	63,52 %
Gangart . .	0,31 %	—
Total	98,44 %	100,00 %

Nach 62stündigem Erhitzen bei schließlich 1000° hörte die Schwefelwasserstoffentwicklung auf, und ich erhielt metallisches Eisen.

Gewicht Ausgangsmaterial . .	1,5272 gr
„ Reaktionsprodukt . .	1,0988 „
Gewichtsverlust	0,4284 gr
In % des Ausgangsmaterials .	*28,05* %
Theoretisch (S in FeS) . . .	28,49 %
Angew. Substanz	1,0330 gr
$BaSO_4$	0,0051 „
% S	*0,068* %

Damit ist die Reduzierbarkeit von Schwefeleisen bewiesen, und Pyrit und Schwefeleisen werden im Wasserstoffstrom auf gleiche Weise zu metallischem Eisen reduziert. Für meine Versuche war damit auch die Temperatur der vollständigen Entschwefelung gegeben.

6. Versuch: Ich erhitzte Pyritasche im Wasserstoffstrom 2 Stunden lang bei 1000—1030°, im ganzen 3 Stunden, bis kein Schwefelwasserstoff mehr nachzuweisen war.

Gewicht Ausgangsmaterial . .	1,6962 gr
„ Reaktionsprodukt . .	1,2026 „
Gewichtsverlust	0,4936 gr
Angew. Substanz	1,1683 gr
$BaSO_4$	0,0084 „
% S	*0,098* %
% S umgerechnet	*0,07* %

Dieser Wert bestätigt die bei der Reduktion von Pyrit und Schwefeleisen gefundenen Tatsachen und ist der Beweis dafür, daß Pyritasche in einer Wasserstoffatmosphäre entschwefelt werden kann.

Für die Technik kommt in erster Linie der Wasserstoffverbrauch in Betracht. Unter der Annahme die Reduktion gehe nach der Gleichung:

197,7 Kal. flüssig $3 \times 69 = 207$ Kal.

$Fe_2O_3 + 6\,H = 2\,Fe + 3\,H_2O$ H_2O Dampf $3 \times 58 = 174$ „

159,76 6,0456

brauchen wir für rund 160 gr Eisenoxyd:

6 gr = 3 Mol. = 67,2 l = 6 Farad = 6,7 Amp.-Tage für *Wasserstoff*
(1 Amp.-Tag = 24 Amp.-Std. = 10,025 l H_2)

auf 1 kg Pyritasche mit 85 % Fe_2O_3:

357 l H_2 = 35,7 Amp.-Tage = 857 Amp.-Std.

auf 1000 kg = 1 t Pyritasche:

357 m^3 H_2 = 35,700 Amp.-Tage = 857,000 Amp.-Std.

auf 10,000 t Pyritasche:

3,570,000 m^3 H_2 = 357,000.000 Amp.-Tg. = 8,570,000.000 Amp.-Std.

Da rund 10,000 t im Jahr zu verarbeiten sind, oder pro Tag 33 t Pyritasche:

11,781 m^3 H_2 = 1,178,100 Amp.-Tage = 28.281,000 Amp.-Std.
= 1,178,100 Amp. im Tag bei 2 V Spannung:
= 2,356,200 Watt im Tag = 2356,2 Kilowatt im Tag,

da 1 PS = 736 Watt

3201 PS für Wasserstofferzeugung.

Der Wasserstoff muß bei der Reduktion im Ueberschuß vorhanden sein, und man kommt mit der berechneten Menge nur aus, wenn der Wasserstoff aus den heißen Abgasen regeneriert wird, was nur mit Wärmeverlusten ausgeführt werden kann.

Mit der theoretischen Menge im Werte (30 Cts. pro m^3) von 1,071,000 Fr. können also im günstigsten Falle aus 10,000 t Pyritasche 6000 t Eisen im Werte von 2,000,000 Fr. gewonnen werden. Dazu muß Pyritasche bei der Reduktion auf 1000° erhitzt werden, sodaß das Verfahren mit den übrigen Betriebskosten sich als unrentabel erweisen wird.

Die Versuche mit Leuchtgas haben gezeigt, daß Wasserstoff durch die billigeren Reduktoren Wasser- und Generatorgas ersetzt werden kann, sodaß mit diesen wahrscheinlich ein besseres Resultat herauskommen wird.

B. Nachprüfung des Ferrocarbonit-Verfahrens.

Bis in das 19. Jahrhundert hinein wurden die Eisenerze im Hochofen ausschließlich mit Holzkohle reduziert, und erst durch die 1850 mit dem Bau der Eisenbahnen einsetzende Vergrößerung der Eisenproduktion wurde die Holzkohle durch die billigere, verkokte Steinkohle ersetzt.

Steinkohle ist für eine direkte Verwendung im Hochofen nicht geeignet, da sie „backt" und so den Reduktionsgasen zuviel Widerstand entgegensetzt. Die relativ schlechte Wärmeausnützung der Gesamtenergie der Steinkohle im Hochofen hat nun in neuester Zeit verschiedene Verfahren zur Reduktion von Eisenerzen entstehen lassen, die einerseits mit billigen gasförmigen Reduktoren arbeiten, andererseits den Koks unter Ausschaltung des eigentlichen Hochofenprozesses durch Kohle ersetzen wollen. Ich nenne nur:

Belke. D. R. P. 240,837, Herstellung von Erzkoks aus einem Gemenge von Kohle und Feinerzen. *Fischers* Jahresb. *1911*, 201.

P. Uebbing. Versuche zur Verarbeitung zinkhaltiger Kiesabbrände. *C.* 1913, II, 1344.

Th. Goldschmidt. D. R. P. 299,431. Destillation eines Gemenges von Kohle und Feinerzen (beide rein, namentlich schwefelrein) über 1000°. *Schmidt-Rassow-Everding* Jahresb. 1917, 130.

J. G. Aarts. Das Ferrocarbonit-Verfahren. Broschüre 1913.

Das letztgenannte Verfahren ist in letzter Zeit vielfach diskutiert worden, und die bei Verwendung von Wasserstoff in Bezug auf Entschwefelung erzielten guten Erfolge drängten dazu, die Reduktion nach *Aarts* mit Steinkohle bei der Pyritasche zu studieren, um zu ermitteln, wie weit nach diesem Verfahren der Schwefelgehalt vermindert werden kann.

Der Inhalt des *Aarts*'schen Verfahrens ist kurz folgender: Feinerze oder zermahlene Erze, am rationellsten Konzentrate, werden mit feingemahlener Kohle in einem Koksofen (kontinuierliche Verkokung nach System *Aarts*) der Destillation unterworfen. Der Kohlenverbrauch ist so bemessen, daß ein Teil des Kohlenstoffs mit den in der Reduktionsmasse entstehenden Gasen zur Reduktion ausreicht, während der andere Teil mit dem reduzierten Eisen ein Produkt von koksähnlicher Struktur bildet. Das von *Aarts* Ferrocarbonit genannte Zwischenprodukt soll auf ca. 73 kg Eisen noch 10 kg Kohlenstoff in folgender Form enthalten: 2,2 kg als Eisencarbid, 2,5 kg als Graphit und 5,3 kg als innig mit dem Metall vermischten Koks, welche Menge als ausreichend für die nachherige Schmelzung des Eisens bezeichnet wird. Die von dem wertvollen Teer befreiten Gase sollen zur äußerlichen Beheizung des Ofens genügen. Ohne die von *Aarts* aufgestellten Bilanzen —

für eine Tonne Eisen rechnet er 400 kg Steinkohle mit 25 % Flüchtigkeit, während der Hochofen pro Tonne Eisen eine Tonne Koks verbraucht — zu diskutieren, möchte ich noch kurz die von ihm angegebenen Vorteile anführen.

1. Wärmeersparnis von 60 % im Koksofen *Aarts* gegenüber Hochofenbetrieb.
2. Erzeugung der Reduktoren Kohlenstoff und Kohlenoxyd aus der billigeren Steinkohle mit gleichzeitiger Gewinnung der Nebenprodukte. Zur Reduktion wird auch in der Masse direkt erzeugter Wasserstoff herangezogen.
3. Direkte Herstellung von Stahl aus Ferrocarbonit im Martinofen, wobei der Hochofenprozeß, die besondere Verkokung und die Veredelung des Eisens im Konverter, im Bessemer- und Martinofen wegfallen sollen. Durch Vermischen geeigneter Erze (z. B. Manganerze) entsteht ein Ferrocarbonit, aus dem beim Schmelzen Stahl gewonnen werden kann.

Da *Aarts* über die Stahldarstellung, besonders über das Verhalten der im Roherz vorhandenen schädlichen Verunreinigungen wie Schwefel, Phosphor etc. nichts näheres aussagt — er gibt nur an, das Verfahren ermögliche die Anwendung aller Erze, freilich sei es vorteilhaft, arme Erze vorher zu konzentrieren —, handelte es sich bei meinen Versuchen in erster Linie darum, das Verhalten des Schwefels zu verfolgen.

Ich verwendete für meine Untersuchungen eine schwefelarme Saarkohle, die mir vom Basler Gaswerk in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt worden war.

1. Analyse der Steinkohle.

Ich bestimmte den Schwefel nach der Vorschrift von *H. Bunte*[1]. 1 gr feingemahlenes Kohlenpulver wurde mit einem Gemisch von 1 gr gebrannter Magnesia und 0,5 gr wasserfreier Soda im Silbertiegel gut vermengt und unter häufigem Umrühren mit einem Platindraht im elektrischen Ofen bei schwacher Rotglut so lange erhitzt, bis alle Kohle verbrannt war. Das Gemisch wurde im Becherglas in bromhaltiger Salzsäure gelöst, zur Vertreibung des Broms gekocht und zur Entfernung der Aschenbestandteile filtriert. Im Filtrat wurde Bariumsulfat gefällt und zur Wägung gebracht.

Angew. Substanz	. . .	1,0202 gr
Bariumsulfat	. . . . .	0,0583 „
% Schwefel	. . . . .	*0,785* % Gesamtschwefel.

In einer andern Probe bestimmte ich den in Wasser löslichen Schwefel.

Angew. Substanz	. . .	1,0409 gr
Bariumsulfat	. . . . .	0,0025 „
% Schwefel	. . . . .	*0,033* %

[1]) Zum Gaskursus, pag. 73, München 1906.

2. Verkokung der Kohle.

Ich benutzte ein eisernes Rohr von 90 cm Länge und 1,9 cm Lichtweite, das am einen Ende geschlossen war und am andern eine Stopfbüchse mit einem eingesetzten Glasrohr trug. Die Kohle wurde in einem eisernen Schiffchen in das Rohr gebracht und der schädliche Raum des Rohrs durch Ausfüllen mit 2 Eisenstangen verdrängt. Die Kohlenmenge war so bemessen, daß das entwickelte Gas zur Vertreibung der Luft genügte. Das Rohr wurde auf einem Verbrennungsofen erhitzt. Beim Anheizen entwich zuerst Wasser, dann folgten brennbare, mit Teerdämpfen vermischte Gase. Die Teerdämpfe kondensierten sich in einem vorgelegten Reagenzglas zu einem bräunlichen Oel. Nach dreistündigem Erhitzen bei zirka 850° hörte die Gasentwicklung langsam auf; ich verschloß das Rohr mit einem Gummiverschluß und ließ erkalten. Die Wägung ergab:

Vor dem Versuch . . .	1,6061 gr Kohle
Nach „ „ . . .	1,0819 „ Koks
Koksausbeute	*67,37* %

Den so erhaltenen Koks analysierte ich nach der Magnesia-Methode:

Angew. Substanz	0,9822 gr
Bariumsulfat	0,0393 „
% Schwefel im Koks	0,55 %
% Schwefel auf ursprüngl. Kohle umgerechnet	*0,37* %

Dieses Resultat stimmt mit den in der Literatur angegebenen Daten überein:

H. Bunte[1]) sagt: Von dem Schwefelgehalt der Steinkohle geht nur ein Teil in das Gas über; der größte Teil bleibt im Rückstand.

W. Mathesius[2]): In der Steinkohle befindet sich der Schwefel zum Teil als organisch gebundener Schwefel, zum Teil als Bestandteil schwefelführender Mineralien wie Schwefelkies und dergleichen. Bei der Verkokung wird aus beiden Anteilen ein Teil des Schwefels verflüchtigt, während ein erheblicher Teil, vielleicht annähernd die Hälfte (bei meiner Saarkohle ursprünglich 0,785 % Schwefel, im Koks 0,37 % Schwefel) des ursprünglich in der Kohle vorhandenen Schwefels zurückbleibt. Der Schwefelgehalt im Koks beläuft sich selten auf weniger als 0,5 %, häufig nur 1 %. Guter Hüttenkoks enthält ca. 1 bis 1,5 % Schwefel.

Nach diesem Resultat ist vorauszusehen, daß bei gemeinsamer Verkokung von Kohle und schwefelreicher Pyritasche nach dem Ferrocarbonitverfahren keine erhebliche Herabsetzung des Schwefel-

[1]) Loc. cit., pag. 21.
[2]) Die physikal. und chem. Grundlagen des Eisenhüttenwesens, Leipzig 1916.

gehalts eintreten wird und diese allein durch eine geeignete Schlacke bei der nachherigen Schmelzung erreicht werden kann. So wird auch die Erwähnung von *Aarts* erklärlich, es sei ratsam für das Ferrocarbonitverfahren nur Konzentrate, also schwefelarme Erze, zu verwenden.

3. Gemeinsame Verkokung von Kohle und Pyritasche.

1. Versuch: Mit der Annahme, Pyritasche sei zu 100 % Eisenoxyd, vermischte ich 10 Teile feingepulverte Pyritasche mit 2,8 Teilen Kohle (*Aarts* verwendet auf 10 Teile Magnetit 2,5 Teile Kohle) und erhitzte das Gemisch 3 Stunden analog den Verkokungsversuchen im Eisenrohr auf ca. 850° im Verbrennungsofen.

Das Reaktionsprodukt war pulvrig, entsprach also schon äußerlich dem Ferrocarbonit nicht. Mit Schwefelsäure entwickelte es reichlich Schwefelwasserstoff, und eine in Salzsäure gelöste Probe gab eine starke Reaktion auf Ferrionen: die Reaktion war also unvollständig.

Gewicht des Ausgangsmaterials 6,3855 gr (5 gr Pyritasche und 1,4 gr Kohle)
„ „ Reaktionsprodukts 5,6717 „
Gewichtsverlust . . . . . 0,7138 „
In % des Ausgangsmaterials . *11,18* %

1 gr Kohle haben bei Verkokung 32,63 % Gewichtsverlust = 0,4568 gr. Dazu kommt der Gewichtsverlust der Reaktion:

$$2\ Fe_2O_3 + 3\ C = 4\ Fe + 3\ CO_2,$$

wobei der Sauerstoff allein rund 25 % der Pyritasche = 1,25 gr beträgt; der Gesamtverlust müßte somit ca. 1,7 gr ausmachen, so daß der erzielte Gewichtsverlust von 0,7138 gr viel zu klein ist.

Der Mißerfolg erklärt sich durch die zu niedrige Temperatur und durch das infolge Anwendung von zu wenig Kohle ermöglichte Eindringen von Luft in das heiße Rohr. Es wurde absichtlich nur bis 850° erhitzt, um das Ferrocarbonitverfahren mit den früheren Resultaten bei Erhitzung in Luft und Wasserstoffatmosphäre vergleichen zu können.

2. Versuch. Ich stellte zuerst folgende Bilanz auf:

100 gr Pyritasche enthalten 85 gr Fe_2O_3 mit rund 25,5 gr O_2
25 gr O_2 verbrauchen für die Reaktion:

$O_2 + C = CO_2$ A) 9,6 gr reinen C

oder unter Annahme, daß C nur zu CO oxydiert wird . . . . . B) 19,2 „ „ „

Dazu kommt der im Ferrocarbonit noch verbleibende C — *Aarts* rechnet beim Magnetit auf 73 gr Fe 10 gr C — also auf ca. 60 gr Fe . . . . . C) 8,2 „ „ „

Die Reduktionswirkung der durch Verkokung entstehenden Gase ist dabei nicht in Berechnung gezogen.

Total für 100 gr Pyritasche C sub B)	19,2 gr	
„ „ C)	8,2 „	
	27,4 gr C	

Diese entsprechen unter Annahme von 67,37 % Koksausbeute — Asche im Koks ist nicht berücksichtigt — . . . . . 40,6 gr Saarkohle
oder rund auf 10 Teile Pyritasche . . . . 4 Teile Saarkohle

Der bei der Verkokung zu erwartende Gewichtsverlust berechnet sich bei 140 gr Mischung zu

Flüchtigkeit	Minimal	Maximal	
32,53 % von 40 gr	13,2 gr	13,2 gr	= 9,34 % v. 140 gr
25,5 % O_2 v. 100 gr	25,5 „	25,5 „	
zu deren Reduktion	9.6 „ C sub A)	19,2 „ C sub B)	
	48,3 gr	57,9 gr	
Gewichtsverlust in % von 140 gr .	*34,5 %*	*41,35 %*	

Schwefelgehalt von 100 gr Pyritasche . .	0,910 gr S	
„ „ 40 „ Kohle . . .	0,314 „ „	
„ „ 140 „ Mischung . .	1,224 gr S	
% S	*0,874 %*	

Ich brachte 42 gr einer solchen Mischung in das eiserne Rohr und erhitzte 3 Stunden auf 850°, ohne daß die Gasentwicklung vollständig aufhörte.

Gewicht Ausgangsmaterial . . .	42,00 gr
„ Reaktionsprodukt . . .	35,45 „
Gewichtsverlust	6,55 gr
In % des Ausgangsmaterials . .	*15,6 %*

Das Produkt enthielt immer noch Ferrieisen und war nicht gesintert, weshalb ich auf eine Schwefelbestimmung verzichtete.

3. Versuch. Die Versuche mit der eisernen Retorte führten wegen des unvollkommenen Luftabschlusses vor und nach der Reaktion und wegen der zu niedrigen Verkokungstemperatur nicht zum vollen Erfolg. Ich wählte deshalb folgende Anordnung:

Das Schiffchen mit der Substanz wurde in ein Quarzrohr gebracht, das auf der einen Seite mit einem Glasrohr mit Hahn zum Einleiten von Leuchtgas versehen war; die andere Seite war durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche geschlossen. Ich leitete nun 15 Minuten Leuchtgas durch das Rohr, um alle Luft zu vertreiben, schloß dann den Hahn und erhitzte im Verbrennungsofen. Nach einer Stunde hörte die Gasentwicklung auf und ich ließ unter Durchleiten von Leuchtgas erkalten.

Gewicht Ausgangsmaterial . . 6,8003 gr
„ Reaktionsprodukt . . 5,5672 „
Gewichtsverlust 1,2331 gr
In % des Ausgangsmaterials . . *18,13* %

Dieser Gewichtsverlust übersteigt den Gasverlust um das Doppelte, entspricht aber noch lange nicht einer vollständigen Reduktion des Eisenoxyds. Dazu war das Produkt immer noch pulvrig. Ich bestimmte daher den Kohlenstoff im Reaktionsprodukt durch Lösen in Salzsäure und erhielt so einen Rückstand von Kieselsäure plus Koks; das Filtrat enthielt noch Ferriionen.

Angew. Reaktionsprodukt . . . . *1,0191* gr
0,3557 gr Kohle
0,8891 „ Pyritasche
Diesem entspr. Ausgangsmaterial . 1,2448 gr

In HCl unlösl. . . . . 0,3027 gr SiO_2 und Koks

Ausgangsmat.
Pyritasche . 0,8891 gr = 0,1008 „ SiO_2
Kohle . . . 0,3557 „ 0,2019 gr Koks im Reaktionsprod.
Total 1,2448 gr

Es enthalten 0,3557 gr Kohle . 0,2396 gr Koks
Im Reaktionsprodukt noch . . 0,2019 „ „
Zur Reduktion verbraucht . . 0,0377 gr Kohlenstoff

Schwefelbestimmung im Ferrocarbonit.

Ich war vorerst im Unklaren, welche der beiden Methoden anzuwenden sei, und prüfte daher ihre Anwendbarkeit folgendermaßen:

a) Analyse von Koks nach *Böckmann:*
Angew. Substanz . 1,0684 gr
$BaSO_4$ . . . . . 0,0132 „
% S . . . . . *0,17* % mit MgO-Meth. *0,55* % *S*

b) Analyse von Pyritasche nach der Magnesia-Methode:
Angew. Substanz . 1,0007 gr
$BaSO_4$ . . . . . 0,0407 „
% S . . . . . *0,559* % nach Böckmann *0,91 S*

c) Analyse von Ferrocarbonit nach *Böckmann:*
Angew. Substanz . 0,9990 gr
$BaSO_4$ . . . . . 0,0093 „
% S . . . . . *0,128* %

d) Analyse von Ferrocarbonit nach der Magnesia-Methode:
Angew. Substanz . 1,0032 gr
$BaSO_4$ . . . . . 0,0242 „
% S . . . . . *0,331* %

Mit der *Böckmann*'schen Methode wird nach a) nur ein Drittel des Koksschwefels bestimmt, ebenso nach c) in Ferrocarbonit. Da aber nach b) mit dem Magnesiaverfahren in der Pyritasche auch nur die Hälfte des Schwefels bestimmt wird, ist der in d) gefundene Wert sicher zu klein.

e) Ich erhitze den Ferrocarbonit im Silbertiegel mit Magnesiamischung, bis alle Kohle verbrannt war, vermischte nach dem Erkalten mit dem Soda-Chloratgemisch und erhitzte zum Schmelzen. Die weitere Analyse wurde wie üblich beendigt, da durch die Verwendung von Kaliumchlorat die Oxydation mit Bromwasser wegfiel.

Angew. Substanz	1,0026 gr
$BaSO_4$	0,0340 „
% S	*0,466* %
% S auf Ausgangsmaterial umgerechnet	*0,381* %
Summe von c) =	0,128 %
„ „ d) =	0,331 %
Total	0,459 %

Die Summe der in c) und d) gefundenen Werte stimmt mit dem in e) gefundenen überein, womit die Richtigkeit der kombinierten Methode bewiesen ist.

4. Versuch. Zur Erreichung einer höheren Temperatur verwendete ich den Tammannofen.

Da bei den Reduktionen von Pyrit und Schwefeleisen im Wasserstoffstrom die Drähte des *Le Châtelier*'schen Thermoelements durch die Schwefeldämpfe brüchig geworden waren, schützte ich das Element durch Einpassen in ein eisernes Rohr. Dieses Rohr wurde mit einem T-förmigen Glasrohr in das Quarzrohr dicht eingesetzt; das Schiffchen mit der Substanz wurde von der andern Seite bis an die Stirnfläche des eisernen Rohres herangeschoben. Das Quarzrohr wurde so in das Kohlerohr eingesetzt, daß die Mitte des Schiffchens und die Lötstelle symmetrisch zur Mitte des Ofens zu liegen kamen.

Das Thermoelement wurde vor Gebrauch in geschmolzenem Antimon geeicht. Ich erhielt als deutlichen Erstarrungspunkt *627°*; theoretischer Schmelzpunkt des Antimons *630°*.

Zur Verdrängung der Luft leitete ich eine Viertelstunde Leuchtgas durch den Apparat und heizte langsam an.

Bei 330° waren Rauch und Teerdämpfe sehr stark.

„ 780° verschwanden die Dämpfe und es setzte eine regelmäßige Gasentwicklung ein. Das Gas war brennbar und fällte in Barytwasser einen weißen Niederschlag, war also ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

„ 1000° wurde die Gasentwicklung schwächer; ich erhitzte noch 5 Minuten bis auf 1050° und ließ dann im schwachen Leuchtgasstrom erkalten. — Erhitzungsdauer 25 Min.

Das schwarze Reaktionsprodukt war nicht gesintert, enthielt aber metallische Kügelchen. Mit Salzsäure behandelt entwickelte es Schwefelwasserstoff, und die Lösung gab nur eine Reaktion auf Ferroionen.

Gewicht Ausgangsmaterial . .	4,4912 gr
„ Reaktionsprodukt . .	2,6359 „
Gewichtsverlust	1,8553 gr
In % des Ausgangsmaterials .	*41,31* %

Schwefelbestimmung:

Angew. Substanz	1,6965 gr
$BaSO_4$	0,0854 „
% S	0,692 %
% S auf Ausgangsmat. umgerechnet	*0,406* %

Der Gewichtsverlust von 41,31 % entspricht dem im 2. Versuche unter Zugrundelegung der Reaktion:

$$Fe_2O_3 + 3\,C = 3\,CO + 2\,Fe$$

berechneten maximalen Gewichtsverlust von 41,35 %. Die vollständige Reduktion schien somit erreicht, und es war nur noch zu prüfen, ob bei höherer Temperatur mehr Schwefel entweiche.

Das bei den Versuchen verwendete Quarzrohr zerbrach beim Herausnehmen; die am höchsten erhitzte Stelle hatte sich aufgebläht, war matt und undurchsichtig, und man konnte lamellenartige Stücke abbrechen. Es beruht dies auf der Umwandlung von Quarz bei 1000° in Tridymit, wobei dessen geringere Dichte (Tridymit 2,32, Quarz 2,62) das Aufblähen hervorruft[1]).

5. Versuch. Da Quarz bei noch höherer Temperatur nicht zu gebrauchen war, verwendete ich eine kleine Graphitretorte. Ein Graphitrohr von 5 cm Länge wurde mit dem Ausgangsmaterial gefüllt, das durch Einsetzen eines konischen Graphitstöpsels zusammengepreßt war. Die Gase konnten durch eine feine Bohrung des dicht eingepaßten Stöpsels entweichen. Die so vorbereitete Retorte wurde mit einer Manschette in den Tammannofen eingesetzt, von dessen anderer Seite das Thermoelement hereinragte.

Bei Erhitzen auf 1200—1300° erhielt ich so gut gesinterte Produkte. Die Füllung des Rohres war gewöhnlich zu einem festen Pfropfen aus Ferrocarbonit zusammengebacken. Die Reduktion war vollständig, und beim Lösen in Salzsäure trat Schwefelwasserstoffgeruch auf.

Ich analysierte ein Produkt, das nach schnellem Anheizen 15 Minuten lang bei 1200—1300° gehalten worden war. Nach raschem Abdestillieren des Teers entwich bis zur 10. Minute brennbares Gas. Nach 15 Minuten unterbrach ich durch Herausnehmen der heißen Retorte.

[1]) *Stähler*, Arbeitsmethoden der anorgan. Chemie, I, 110.

Gewicht Ausgangsmaterial . .	4,2770 gr
„ Reaktionsprodukt . .	2,5050 „
Gewichtsverlust	1,7720 gr
In % des Ausgangsmaterials .	*41,43* %

Angew. Substanz	1,0015 gr
$BaSO_4$	0,0695 „
% S	0,953 %
% S auf Ausgangsmaterial umgerechnet .	*0,558* %

Zusammenstellung.

Tabelle VI.

Saarkohle 0,785 % S, Pyritasche 0,91 % S,
Gemisch aus 4 Teilen Kohle und 10 Teilen Pyritasche 0,874 % S.
Zu erwartender Gewichtsverlust Minimal: 34,50 % des Ausgangsmaterials.
Maximal: 41,35 % „ „

No.	Art des Versuchs	Zeit	Temp.	Ausg.-Mat.	Gew.-Verl.	% Gew.-Verl.	% S Reakt. Prod.	% S umger.	Bemerkungen
			°	gr	gr				
	Verkokung von Kohle	3 Std.	850	1.6061	0,5242	32,63	0,550	0,370	
3.	Verkokung v. 10 T. Pyritasche m. 4 T. Kohle	1 Std.	850	6,8003	1,2331	18,13	0,466	0,381	Quarzrohr Durchleit. v. Leuchtgas
4.		25 Min.	1050	4,4912	1,8553	41,31	0,692	0,406	
5.		15 Min.	1200—1300	4,2770	1,7720	41,43	0,953	0,558	Graphitretorte

Bei Vergleich der Werte in Tab. VI fällt auf, daß bei Steigen der Temperatur der Schwefelgehalt im Reaktionsprodukt steigt, was teilweise durch das Steigen des Gewichtsverlustes erklärt werden kann.

Vergleicht man die auf das Ausgangsmaterial umgerechneten Werte für Schwefel, so sieht man, daß der Gehalt bei Versuch 3 und 4 gleich ist. Es hängt dies mit dem Durchleiten von Leuchtgas während der Abkühlung, — etwa so, daß erst Leuchtgas entschwefelt hätte — zusammen, wodurch auch der größere Schwefelgehalt bei Versuch 5 verständlich wird.

Aus dem Gewichtsverlust läßt sich schließen, daß die Reduktion bei ca. 800° beginnt nach der Gleichung:

$$Fe_2O_3 + 3\,C = 2\,Fe + 3\,CO$$

und bei 1050° schon beendet ist.

Die Erhitzung auf 1200° ist nur nötig, um eine Sinterung des Produkts herbeizuführen.

Im Großen wird sich die Entschwefelung günstiger stellen. *Aarts* gibt an, es handle sich um einen kontinuierlichen Prozeß, wobei das Produkt kalt in den Ofen komme, alle Stufen von gewöhnlicher Temperatur bis 1200° durchlaufe und zuletzt mit etwa

50° austrete. Dabei wird durch das Strömen der Destillationsgase in der Masse eine Verminderung des Schwefelgehalts bewirkt. Technisch ist auch eine Aufbereitung der Pyritasche und der Kohle mit Ausscheidung der schwefelhaltigen Anteile denkbar, da die Stoffe ja ohnehin zerkleinert werden müssen. Der Rest des Schwefels muß beim Schmelzprozeß mit einer geeigneten Schlacke gebunden werden.

Das Ferrocarbonitverfahren wird von *R. Durrer*[1]) ohne nähere Begründung als ein Unding abgelehnt. Für schweizerische Verhältnisse aber ist die damit erzielte Kohlenersparnis zu verlockend, als daß man seine Anwendung ohne weiteres von der Hand weisen könnte, besonders wenn die Verkokung von Kohle und Pyritasche in schon vorhandenen Anlagen, z. B. Gaswerken, vorgenommen würde, wobei durch Ueberführung des noch heißen Materials aus dem Koksofen in den Schmelzofen Wärmeverluste vermieden werden könnten.

Viertes Kapitel.

Verarbeitung von Pyritasche auf Ferrosilizium.

Aus verschiedenen Literaturstellen[2]) geht hervor, daß eine Legierung von Eisen und Silizium eine begrenzte Lösungsfähigkeit für Schwefel resp. Schwefeleisen hat, da sich nach der Gleichung:

$$FeS + 2\,Si = FeSi + SiS$$

Siliziummonosulfid bildet, das in der Legierung unlöslich ist und verdampft.

In *Fischer's* Jahresbericht *1909*, 179, werden Versuchsergebnisse der *Elektrochem. Werke G. m. b. H.* angegeben:

Schmelzen von FeSi und FeS enthielten auf einen

Si-Gehalt	noch	S
6,40 %		3,10 %
8,50 %		2,80 %
12,00 %		2,40 %
22,00 %		0,12 %
31,40 %		kein S

Es handelte sich nun darum, diese Ergebnisse unter Anwendung von Pyritasche nachzuprüfen.

[1]) Schw. Chem. Z., Heft *20/21*, 193—198 (1919).

[2]) *R. Amberg*, C. Bl. 1904, I, 1302.
Wüst & Schüller, C. Bl. 1903, II, 1219.
W. Fielding, C. Bl. 1909, II, 1086.
Elektrochem. Werke G. m. b. H., D. R. P. 213,721, C. Bl. 1909, II, 1396.

1. Versuch. Ich ging aus von einer präparativen Vorschrift von *Erich Müller*[1]) zur Darstellung von Ferrosilizium mit 50 % Silizium, die ich nach einer Angabe von *Dammer*[2]) in Bezug auf das anzuwendende Siliziumdioxyd abänderte. *Dammer* rechnet zur Darstellung von 50prozentigem Ferrosilizium auf:

$$15 \text{ kg Fe} + 68 \text{ kg } SiO_2 = 31 \text{ kg Si},$$

während *E. Müller* keinen Ueberschuß von Kieselsäure anwendet, sodaß frühere Versuche in unserem Laboratorium nach dieser Vorschrift wegen der unvermeidlichen Oxydation des reduzierten Siliziums an der Luft schlechte Ausbeuten ergeben hatten. Um das entstandene Ferrosilizium zu schützen, bringt man die Kieselsäure als Koalin in die Beschickung, sodaß die damit eingeführte Tonerde mit zugegebenem Kalk eine leicht schmelzende Schlacke von Calciumaluminat bildet.

15 gr Fe entsprechen . *25* gr *Pyritasche*
mit 3 „ SiO_2 und 21,45 Fe_2O_3
bleiben noch einzuführen 65 „ SiO_2

Unter der Annahme, Kaolin habe die Formel:

$$2\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,H_2O, \quad \text{Mol. Gew. } 258{,}8$$

sind für 65 gr SiO_2 . . . . *140* gr *Kaolin* anzuwenden
diese enthalten . . . . . 55 „ Al_2O_3
und erfordern zur Bildung von
$CaO \cdot Al_2O_3$ . . . . . *30* „ *CaO*

Nach den Reduktionsgleichungen:

$$Fe_2O_3 + 3\,C = 3\,CO + 2\,Fe$$
$$SiO_2 + 2\,C = 2\,CO + Si$$

sind für 21,45 gr Fe_2O_3 notwendig . 5,84 gr C
und für 68 gr SiO_2 . . . . . 27,07 „ „
Total 31,91 gr C

Es ergibt sich somit eine Beschickung von:

25 gr Pyritasche
32 „ Holzkohle
140 „ Koalin
30 „ gebrannter Kalk
227 gr Mischung

entsprechend 30 gr FeSi mit 50 % Si
und 85 „ $CaO \cdot Al_2O_3$.

Die Rohmaterialien wurden in einer Kugelmühle fein gepulvert und vermischt. 100 gr der Mischung verknetete ich mit Wasser zu einem Teig und formte daraus kirschgroße Kugeln. Diese

[1]) Elektrochem. Praktikum, S. 219 (1913).
[2]) Technologie der Neuzeit, II, 857.

wurden auf einem Eisenblech gebrannt. Die Brikettierung soll das Verstäuben der Beschickung im elektrischen Ofen verhindern.

Als Ofen verwendete ich zuerst einen Schamottetiegel, durch dessen durchbohrten Boden die Kohle einer Bogenlampe von unten hineinragte. Die obere Kohle war beweglich am gleichen Stativ wie der Tiegel angebracht. Ein Widerstand und ein Hitzdraht-Ampèremeter vervollständigten die einfache Apparatur. Als Stromquelle diente auf 27 V transformierter Wechselstrom.

Nach 5 Minuten dauerndem Anwärmen des Tiegels ließ ich einige Kugeln schmelzen und gab so nach und nach die ganze Beschickung zu, indem ich nach Maßgabe des wachsenden Niveaus der Schmelze die Kohle regulierte. An der Tiegelwand klebende Kugeln wurden mit dünnen Holzstäben in die Schmelzzone befördert. Nach 30 Minuten war alles niedergeschmolzen. Unter der glasigen Schlacke hatte sich ein Regulus von

8,7 gr Ferrosilizium

gebildet. Die Schlacke wog 45 gr.

Theoretisch hätten sich ca. 13 gr Ferrosilizium und nur ca. 37 gr Schlacke bilden sollen.

Es mußte also ein Produkt mit weniger als 50 % Silizium entstanden sein, und die Schlacke noch unreduzierte Kieselsäure enthalten, da von der nur theoretisch angewandten Kohle ein Teil schon in Vorwärmzone des Tiegels verbrannt war.

Die Schlacke entwickelte beim Uebergießen mit Salzsäure Schwefelwasserstoff, hatte also Schwefel als Schwefelcalcium aufgenommen.

Der Regulus zeigte eine silberweiß glänzende Bruchfläche und spaltete leicht kleine Lamellen ab. Unter dem Mikroskop zeigten sich kleine Kristalle und hellgrüne Einschlüsse von Schlacke.

Zur Analyse schloß ich eine feingepulverte Probe mit einem Gemisch von 5 Teilen Natriumcarbonat und 1 Teil Salpeter in einem Nickeltiegel auf. Die erkaltete Schmelze wurde mit Wasser herausgelöst. Die alkalische Lösung wurde filtriert, und das Eisenoxyd auf dem Filter mit Sodalösung gewaschen. Das Filtrat wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure drei Mal zur Staubtrockene eingedampft, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und im Filtrat der Schwefel bestimmt. Der Rückstand der Sulfatlösung wurde verascht und als Kieselsäure in Rechnung gebracht. Das Eisenoxyd wurde in Salzsäure gelöst und ebenfalls eingedampft. Ich erhielt so einen kleinen Rest von Kieselsäure. Das Ferriion wurde als Ferrihydroxyd gefällt und bestimmt. Der hohe Schwefelgehalt des Ferrosiliziums ließ die Vermutung aufkommen, die Legierung enthalte Einschlüsse der schwefelhaltigen Schlacke. Ich löste daher das geglühte Eisenoxyd in Salzsäure und bestimmte den Gehalt titrimetrisch mit Kaliumpermanganatlösung.

Angew. Substanz 0,5087 gr.

SiO_2 . .	0,3576 gr	= Si	32,99 %
$BaSO_4$ . .	0,0229 „	= S	0,62 %
Fe_2O_3 . .	0,4815 „	= Fe	66,20 %
		Total	99,81 %

titrimetrisch: 0,1-n. $KMnO_4$. 66,33 cm^3
Fe . . . . . 0,3369 gr
% Fe . . . . 66,23 %

Aus den beiden Werten für Eisen läßt sich also kein Aluminium nachweisen.

Die Werte für Silizium und Eisen stimmen nahezu mit dem bis jetzt einzig als Verbindung charakterisierten FeSi überein (66,37 % Eisen und 33,63 % Silizium).

Da ich beim Zerkleinern des Regulus die Schlackenrinde nicht vollständig hatte entfernen können, entspricht der Wert für Schwefel nicht dem der Gesamtmenge der erschmolzenen Legierung. Die Schlacke nimmt aus dem geschmolzenen Ferrosilizium Schwefel als Schwefeleisen oder Schwefelsilizium auf, und der Schwefel reichert sich so in der äußersten Schicht des Regulus an.

2. Versuch. Da beim ersten Versuch relativ viel Schlacke gebildet worden war, versuchte ich aus einer Beschickung von Pyritasche und Quarzsand mit mehr Holzkohle ein Produkt mit größerem Siliziumgehalt zu erschmelzen. Zur Brikettierung vermischte ich das Ausgangsprodukt mit wenig Casein, brachte dieses mit heißem Wasser zum Aufquellen und formte kleine Stücke aus der zähen Masse. Die Kugeln wurden auf einer elektrischen Heizplatte getrocknet.

Ich verwendete denselben Ofen wie beim ersten Versuch, erreichte aber nur Sinterung, da der Quarz in der angewandten groben Form mit der feingepulverten Kohle nicht reagierte. Ich erhielt kleine, zwischen gesintertem Quarz eingebettete Stücke von Ferrosilizium.

3. Versuch. Ich brikettierte wie im 2. Versuch mit der Absicht, 30 gr Ferrosilizium zu erschmelzen:

25 gr Pyritasche
65 „ Quarzmehl
50 „ Holzkohle

Diese gab ich in eine Schmelze aus 50 gr (entsprechend 6,6 gr Ferrosilizium) Mischung mit Kaolin vom ersten Versuch zu, um das Ferrosilizium durch die Schlackendecke zu schützen. Bei 55 Volt verwendete ich 80 Ampère, was jedoch nicht genügte, um die Masse geschmolzen zu erhalten. Eine weitere Steigerung der Stromstärke war bei der verwendeten einfachen Anordnung nicht möglich, sodaß ich den Versuch unterbrechen mußte. Ausbeute:

ca. 10 gr grobkrystallines Ferrosilizium; in der Schlacke eingeschlossene Stücke konnte ich nicht zur Wägung bringen.

Analyse: Angew. Substanz 0,5582 gr.

SiO_2	0,6483 gr	= Si	54,510 %
$BaSO_4$	0,0166 „	= S	0,409 %
0,1-n. $KMnO_4$ . .	44,71 cm^3		
entspr. Fe . .	0,2497 gr	= Fe	44,730 %
		Total	99,649 %

Größere Versuche mit Quarzmehl in Kohletiegel mit höherer Stromstärke ergaben schlechte Ausbeuten von unreinem, mit Schlacke durchsetztem Ferrosilizium; bei einem Versuche mit überschüssiger Kohle erhielt ich sogar viel Carborundum.

4. Versuch. Ich ging aus von der vierfachen Menge des im ersten Versuche gebrauchten Gemischs von Kaolin, Pyritasche. Holzkohle und Kalk:

100 gr Pyritasche 200 „ Kohle 560 „ Kaolin 120 „ Kalk	entspr. 120 gr Ferrosilizium mit 50 % Si

Diese schmolz ich in einem zweiteiligen, mit Sand gegen Wärmeverluste isolierten Kohletiegel (negativer Pol) mit 72 Volt Gleichstrom (72 Volt Akkumulatoren-Batterie, verbunden mit 72 Volt Generator) mit 200 bis 250 Ampère: Spannung am Lichtbogen: 40 Volt.

Nach dem Erkalten der leichtflüssigen Schmelze konnte ich verschiedene Reguli von zusammen 86 gr von der Schlacke loslösen. Das Ferrosilizium war im Aussehen dem vom ersten Versuch ähnlich. Zur Analyse zerschlug ich einen von der Schlacke befreiten Regulus und las homogene Splitter heraus. Diese wurden zerkleinert und analysiert.

Angew. Substanz 0,5129 gr.

SiO_2 . . .	0,3774 gr	= Si	34,530 %
$BaSO_4$ . .	0,0002 „	= S	0,005 %

Als Resultat dieser Versuchsreihe habe ich erhalten, daß Pyritasche zu einem schwefelfreien Ferrosilizium verarbeitet werden kann. Im Großen werden die Resultate günstiger ausfallen, da man nicht mit Wärmeverlusten, die bei Laboratoriumsversuchen unvermeidlich sind, rechnen muß.

In einem schweizerischen Werke sind schon Versuche zur Verarbeitung von Pyritabbränden auf Ferrosilizium unternommen worden, doch ohne Erfolg, da das lockere Material durch die entweichenden Gase zum Ofen herausgeschleudert wurde. Durch Brikettierung konnte der Uebelstand nicht beseitigt werden, da die Briketts in der großen Hitze zerfielen.

Im zweiten Kapitel wurde gezeigt, daß Pyritasche durch Sinterung stückbar gemacht werden kann, wobei Briketts erhalten werden, die den im Hochofen gestellten Anforderungen entsprechen, und auch im elektrischen Ofen nicht zu Staub zerfallen werden.

Es wäre auch möglich, aus Steinkohle und Pyritasche hergestellten Ferrocarbonit als Rohprodukt für die Fabrikation von Ferrosilizium zu verwenden.

Fünftes Kapitel.

Elektrochemische Reduktion von Pyritasche.

Bis jetzt hat sich die Elektrolyse in der Metallurgie nur dort bewährt, wo mit elektrischer Energie billiger als mit andern Mitteln reine, wertvolle Metalle erzeugt werden können, sei es durch Raffination nahezu reiner Metalle oder durch elektrolytische Ausscheidung aus durch Extraktion der Erze erhaltenen Lösungen.

Da weitaus der größte Teil des produzierten Eisens in der beim Hochofenprozeß erzeugten kohlenstoffhaltigen Zusammensetzung verbraucht wird, wird es nur für ganz bestimmte Zwecke elektrolytisch gewonnen; wegen der geringen Hysteresis wird Elektrolyteisen zu Polschuhen und Ankern von Motoren verarbeitet.

Bei allen diesen Verfahren handelt es sich aber nur um eine eigentliche Raffination von Roheisen; in einem Bad von reinen Eisensalzen mit geeigneten Zusätzen wird auf der Kathode reines Eisen abgeschieden, während die kohlenstoffhaltige Anode in Lösung geht.

In der Patentliteratur ist außer diesen Raffinationsprozessen wenig über die Elektrometallurgie des Eisens zu finden. *W. Palmaer* und *A. Brinell*[1]) deuten in einer Besprechung des Cowper-Coles-Prozesses, eines Verfahrens zur elektrolytischen Darstellung von Blechen und Röhren aus reinem Eisen, an, daß die Raffination von Roheisen durch ein Verfahren, bei dem eine durch Extraktion der Erze mit Salz- oder Schwefelsäure erhaltene Lösung mit unlöslichen Anoden der Elektrolyse unterworfen wird, verdrängt werden könne.

Axel Estelle[2]). Elektrolytische Darstellung von Eisen aus Eisensauerstoffverbindung mittelst eines aus Alkalilauge bestehenden Elektrolyten.

---

[1]) Metallurg. and Chem. Eng. IX, 197 (New-York 1913). Schmidt-Rassow Jahresb. 1913, 248.

[2]) D. R. P. 298,339, Chem. Techn. Uebers. d. Chem. Ztg. 41, 284 (1917). Schmidt-Rassow Jahresb. 1917, 150.

Bei den folgenden Versuchen erstrebte ich, erstens die Bedingungen zu finden, bei denen Eisenoxyd oder Pyritasche in Eisen übergeführt werden können, und zweitens zu untersuchen, ob solches Eisen schwefelfrei abgeschieden wird.

Bei einer ersten Versuchsreihe wollte ich Kathoden aus Pyritasche in verdünnter Natronlauge reduzieren. Ich teigte z. B. Pyritasche mit Natronlauge an und preßte die Mischung auf ein Eisendrahtnetz, das ich als Kathode in ein Bad von Natronlauge bringen wollte; das Material wurde aber sofort vom Elektrolyt herausgelöst.

Ich verwandelte daher die Pyritasche in Magnetit, indem ich eine Spirale aus Eisendraht in angefeuchtetem Material einbettete und einen Strom von 40 Ampère durch den Draht schickte. Er geriet sofort ins Glühen, und es entstand so durch die Sinterung ein Zylinder mit einer leitenden Eisenseele, den ich als Kathode verwenden konnte. Als Anode diente ein Eisenstab. Als ich mit 12 Volt elektrolysierte, erhielt ich nur stürmische Wasserstoffentwicklung, und die Kathode blieb unverändert. Es ist auch kaum denkbar, daß der grobkrystalline Magnetit durch Wasserstoff auf diese Weise reduziert werden kann.

Bei einem weiteren Versuch nahm ich einen blanken Kupferdraht in einer Tonzelle als Kathode und als Anode ein die Zelle umgebendes zylindrisches Eisenblech. Als Elektrolyt diente doppeltnormale Natronlauge. In die Zelle brachte ich wenig reines Eisenoxyd und erhitzte den Elektrolyten zum Sieden. Bei geringer Stromstärke, ca. 0,2 Amp./cm², war die Wasserstoffentwicklung immer noch sehr stark, während sich der Kupferdraht mit einer fest haftenden grauen Schicht überzog. In einem Reagenzglas mit siedender Salzsäure konnte ich den Ueberzug lösen und mit Kaliumferricyanid als Eisen identifizieren. Nach dem Abgießen der Natronlauge verblieb in der Tonzelle ein brauner Rückstand von Eisenoxyd, der beim Lösen ebenfalls eine schwache Ferroreaktion zeigte.

Ich wiederholte den Versuch ohne Tonzelle, indem ich das Eisenoxyd in ein die Kathode umgebendes längliches Säckchen aus Baumwollstoff brachte und konnte so ebenfalls die Kathode schwach verstählen. Bei beiden Versuchen war das abgeschiedene Eisen ein kleiner Bruchteil der dem Stromverbrauch äquivalenten Menge, sodaß von einer Reduktion des ungelösten Eisenoxyds an der Kathode nicht die Rede sein konnte, und sich die Möglichkeit aufdrängte, Eisen sei aus einer löslichen Verbindung abgeschieden worden, wobei durch die Natronlauge entweder die Eisenanode oder das suspendierte Eisenoxyd aufgelöst worden war.

Zur Entscheidung dieser Frage elektrolysierte ich mit einer von Eisenoxyd umgebenen Graphitanode in einem als Kathode dienenden, gewogenen Kupfertiegel mit 10-n. Natronlauge als Elektrolyt. In der Kälte schied sich nur wenig schlecht haftendes

Eisen ab, sobald ich aber zum Sieden erhitzte, erhielt ich bei 0,05 Amp. pro cm^2 und 8 Amp.-Std. 0,04 gr am Tiegel haftendes Eisen. Das am Boden des Tiegels liegende Eisenoxyd enthielt ebenfalls Eisen, womit bewiesen ist, daß Eisenoxyd in Lösung geht und aus dieser auf der Kathode abgeschieden wird.

Diese Versuche wiesen darauf hin, daß höhere Temperatur des Elektrolyten und stärkere Natronlauge die Eisenabscheidung begünstigen, und zur Erzielung eines festhaftenden Niederschlags eine kleine Stromdichte angewandt werden muß.

Nach dem obenerwähnten Patent von *A. Estelle* wird aus einer heißen breiförmigen Aufschlämmung von wasserstoffhaltigen Eisensauerstoffverbindungen in starker Natronlauge durch den elektrischen Strom auf der Kathode ein dichter, nicht leicht rostender Eisenniederschlag gefällt. Wasserfreie Eisensauerstoffverbindungen werden durch Erhitzen mit wasserfreier Soda ebenfalls geeignet; Eisenoxyd ist gegenüber starken Basen eine Säure und bildet durch Vertreiben der Kohlensäure Natriumferrit $NaFeO_2$. Durch Wasser wird dieser Körper in Natronlauge und Eisenhydroxyd gespalten, das der kontinuierlichen Elektrolyse zugesetzt wird. Diese Aufbereitung von Eisenoxyden gestattet, aus Soda wertvolleres Aetznatron zu gewinnen.

Da Natronlauge allein schon Eisenoxyd zu Ferrit auflöst, konnte ich annehmen, daß bei meinen Versuchen durch kathodische Reduktion des Ferritions sich metallisches Eisen abgeschieden hatte. In einer starken Natronlauge, wo die Aufschlemmung des Oxyds durch Rühren unterstützt wird, muß sich die Ausbeute verbessern.

Ich studierte daher in den folgenden Versuchen die Elektrolyse von Eisenhydroxyd, Eisenoxyd und Pyritasche in starker heißer Natronlauge.

1. Versuch. Da bei einem früheren Versuche die Kupferanode durch die starke Natronlauge angegriffen worden war, und sich auf der Kathode schwammiges Kupfer abgeschieden hatte, wählte ich vorerst eine als Rührer ausgebildete Eisenanode.

Kathode: Ein kupferner Tiegel von 6,0 cm Höhe,
„ 6,5 „ oberem Durchmesser,
„ 3,0 „ unterem „
Elektrolyt: 15-n. NaOH (60 gr in 100 cm^3) von ca. 110°.

In dem Elektrolyten wurde ca. 1 gr frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Eisenhydroxyd aufgeschlemmt und unter gutem Rühren mit 0,83 Amp. elektrolysiert. Denkt man sich den Tiegel bis 1 cm vom Rande gefüllt, so bleibt als wirksame Oberfläche noch 83 cm^2, also 0,01 Amp./cm^2 Stromdichte. Nach ca. 2 Amp.-Std. war das Eisenhydroxyd verschwunden und die Natronlauge vollständig farblos. Ich goß die Lauge vorsichtig ab, füllte den Tiegel mit Wasser, das ich fortgesetzt erneuerte, bis es keine alkalische

Reaktion mehr zeigte. Den feuchten Tiegel spühlte ich mit Alkohol aus und trocknete in der Wärme. Durch Wägung ergab sich:

0,656 gr nicht gut haftendes grobkrystallines Eisen.

1 Farad scheidet aus der dreiwertigen Form 18,63 gr Eisen ab, in einer Ampère-Minute 11,56 Milligr. Für 2 Amp.-Std. also *1,387* gr theoretisch. Die schlechte Stromausbeute war erklärlich, da ich keinen Ueberschuß an Eisenhydroxyd angewendet hatte.

Eine während der Elektrolyse herausgenommene Probe des Elektrolyten ließ ich in einem Reagenzglas absitzen. Die klare Lösung goß ich ab, verdünnte sie mit Wasser und erhitzte sie zum Sieden. Dabei schied sich die Lösung braun färbendes Eisenhydroxyd ab, es hatte sich also schon mit 15-n. Natronlauge Natriumferrit gebildet.

2. Versuch. Mit überschüssigem Eisenhydroxyd, übriges gleich wie beim ersten Versuch.

Strommenge: 2 Amp.-Std. = 1,387 gr Fe theoretisch,
erhalten 0,897 „ „ = *64,6* % Stromausbeute.
Stromdichte: 0,01 Amp./cm².

3. Versuch. Ich verwendete wasserfreies käufliches Eisenoxyd und arbeitete mit geringer Stromdichte (0,005 Amp./cm²), übriges gleich wie beim ersten Versuch.

Strommenge: 2 Amp.-Std. = 1,387 gr Fe theor., entspr. 1,984 gr Fe_2O_3
gefunden 0,897 „ „ = *71,4* % Stromausbeute.

Das Eisen haftete besser als im 2. Versuch, die Eisenanode hatte 0,05 gr an Gewicht eingebüßt.

4. Versuch. Mit 2,299 gr feingepulverter Pyritasche, übriges gleich wie beim 3. Versuch.

Nach 2 Amp.-Std. 0,835 gr Fe — *60,2* % Stromausbeute.

5. Versuch. Mit 20-n. Natronlauge (80 gr in 100 cm³), übriges gleich wie beim 4. Versuch. Da die Eisenonade bei den vorhergehenden Versuchen ca. 0,5 gr an Gewicht eingebüßt hatte, wählte ich eine schaufelförmige Nickelanode, die von der Natronlauge nicht angegriffen wurde.

Nach 2 Amp.-Std. 0,91 gr Fe = *66* % Stromausbeute.

6. Versuch. Mit 30-n. Natronlauge (120 gr in 100 cm³), übriges gleich wie beim 5. Versuch.

Nach 7 Amp.-Std. = 4,754 gr Fe theor.,
gefunden 3,121 „ „ *66* % Stromausbeute.

Die Versuche mit Pyritasche (4., 5. und 6. Versuch) zeigen, daß die Ausbeute mit Erhöhung der Konzentration der Natronlauge steigt. Die 30-n. Lauge wird beim Erkalten fest, sodaß der Schmelzflußelektrolyse ähnliche Verhältnisse vorliegen. Bei Stromdichte 0,005 Amp./cm² erzielte ich dichte fest haftende Niederschläge. Im

Bodensatz befanden sich immer Eisenteilchen; ich erkläre dies durch die Reibung der beim Rühren aufgewirbelten ungelösten Pyritasche und Gangart an den Wandungen. Bei Versuchen mit höherer Stromdichte hatte daher nur das an den Wänden des Tiegels abgeschiedene Eisen grobkrystallines Aussehen, während der Ueberzug am Boden poliert war. Zieht man diese Beobachtung in Betracht, so stellt sich die Stromausbeute mit Pyritasche gerade so günstig wie mit Eisenhydroxyd oder Eisenoxyd, und die Hydratisierung mit Natriumcarbonat kann daher wegfallen.

Die bisher erhaltenen Eisenproben waren zur Schwefelbestimmung nicht geeignet, da ich sie nicht gut von der Tiegelwandung entfernen konnte.

Beim 6. Versuche hatte ich ein wenig Substanz abgeschürft und nach der Wasserstoffsuperoxyd-Methode analysiert:

Angew. Substanz . .	0,0605 gr
$BaSO_4$	0,0040 „
% S	*0,09* %

Da bei der kleinen Einwage ein eingeschlossenes Pyritkorn den Schwefelgehalt unverhältnismäßig steigern konnte, war diese Analyse nicht genügend maßgebend.

Ich versuchte durch Graphitieren und Paraffinieren des Tiegels leicht ablösbare Niederschläge zu erhalten, aber ohne Erfolg, da die heiße Natronlauge diese Schichten weglöste. Erst durch Vergrößern der Stromdichte erzeugte ich leicht zu entfernendes Eisen in genügender Menge.

Ich analysierte zuerst Proben von Versuchen mit 2,299 gr Pyritasche in 100 cm^2 Lauge und einem Stromverbrauch von 2 Amp.-Std.:

Angew. Substanz	0,4178 gr und 0,3070 gr
	kein . . . $BaSO_4$

also schwefelfreies Eisen.

7. Versuch. Um die Schwefelkonzentration im Elektrolyten zu vergrößern, unternahm ich einen Versuch mit 11,495 gr Pyritasche in der gleichen Menge 30-n. Natronlauge wie in den früheren Versuchen. Stromdichte: 0,01 Amp./cm^2. Nach 2 Amp.-Std. unterbrach ich den Strom und entfernte das abgeschiedene Eisen.

Für 2 Amp.-Std.	0,7900 gr Fe
Angew. Substanz	0,5538 „ „
$BaSO_4$	—
	Schwefelfreies Eisen

Ich setzte die Elektrolyse fort und erhielt:

Nach 9 Amp.-Std. noch . .	3,3000 gr Fe
Angew. Substanz	0,9036 „ „
$BaSO_4$	0,0010 „ „
% S.	*0,015* %

Ich hatte also in der ersten Fraktion reines, in der zweiten schwach schwefelhaltiges Eisen erhalten, womit die Möglichkeit der Abscheidung von Schwefel auf der Kathode erwiesen war. Der Schwefelgehalt des Eisens kann durch Einschluß von Pyritpartikeln erklärt werden, doch scheint aus dem 7. Versuch hervorzugehen, daß durch Anreicherung gelösten Schwefels in der Lauge Schwefel mit dem Eisen abgeschieden worden ist.

8. Versuch. Zur Feststellung, ob ein schwefelreicheres Eisen niedergeschlagen werden könne, brachte ich in eine im Gang befindliche Elektrolyse 1 gr feingepulverten Pyrit. Die Lösung färbte sich dabei allmählich grün; eine herausgenommene Probe wurde beim Eintrocknen rot.

Nach 10 Amp-Std. erhielt ich nur 1,4 gr blättriges, leicht abfallendes Eisen, das mit Salzsäure viel Schwefelwasserstoff entwickelte. Die grüne Lösung enthielt einen schwarzen Bodensatz, der mit Salzsäure ebenfalls Schwefelwasserstoff entwickelte und Ferro- und Ferrireaktionen gab, sodaß ich auf unveränderten Pyrit oder durch Umsetzung entstandenes Schwefeleisen schloß. Die grüne Lösung filtrierte ich durch ein Sandfilter. Beim Kochen wurde sie farblos, nahm aber beim Abkühlen die grüne Farbe wieder an. Beim Verdünnen mit Wasser schied sie rotbraune Flocken von Eisenhydroxyd ab und entwickelte beim Ansäuern Schwefelwasserstoff. Das beweist, daß in der Lösung ein Sulfoferrit von der Formel $NaFeS_2$ enthalten ist, das aus Eisenhydroxyd mit Schwefelnatrium oder aus Natriumferrit direkt entstanden ist.

Ich stellte diesen Körper nach *Faktor*[1]) durch Glühen einer Mischung von 4 Teilen wasserfreiem Natriumthiosulfat und 1 Teil Eisenpulver dar. Es entstanden dunkelgrüne Krystalle, die beim Stehen unter Wasser dieses allmählich grün färbte.

A. Konscheg und *Malfatti*[2]) die über die Frage, ob das beim gewöhnlichen Analysengang mit Schwefelammonium gefällte Eisensulfid Eisenmonosulfid oder Eisensesquisulfid sei, arbeiteten, geben dem grüngefärbten Körper die Formel K_3FeS_3; er entstehe aus Kaliumsulfoferrit mit überschüssigem Schwefelkalium.

Bei einer Elektrolyse, der ich Schwefelnatrium zusetzte, erhielt ich die grüne Farbe ebenfalls und wieder stark schwefelhaltiges Eisen. Ich mußte daher die zur Fällung von schwefelhaltigem Eisen notwendige Sulfidkonzentration suchen.

9. Versuch. Ich elektrolysierte eine Lösung von 30-n. Natronlauge mit 11,495 gr Pyritasche. Nach 2 Amp.-Std. entnahm ich einen Teil der Lösung, verdünnte mit Wasser und filtrierte vom Eisenhydroxyd ab. Von dieser Lauge bestimmte ich in aliquoten

[1]) C. 1905, II, 1218.

[2]) Z. f. Anal. Chem. *45*, 750; *47*, 133; *48*, 352.

Teilen den Gehalt an Natronlauge, den Gesamtschwefel durch Oxydation des Schwefelnatriums mit Wasserstoffsuperoxyd und den als Sulfat vorhandenen Schwefel durch Ansäuern und Vertreiben des Schwefelwasserstoffs. Durch Subtraktion dieser beiden Werte erhielt ich so den als Natriumsulfid vorhandenen Schwefel.

Auf 5,636 gr NaOH: $BaSO_4$ gesamt . . 0,0760 gr
„ als SO_4 . . 0,0727 „
$BaSO_4$ als S 0,0033 gr

entspricht 0,00045 gr Schwefel. 11,495 gr Pyritasche enthalten 0,18 % Sulfidschwefel, also 0,0207 gr Schwefel.

Da der Elektrolyt in 100 cm^3 120 gr Natronlauge enthielt, müßte er auf ca. 6 gr Natronlauge vor der Elektrolyse ca. 0,0010 gr Schwefel enthalten haben.

Ein Teil des Pyritschwefels war also noch nicht gelöst oder schon zu SO_4" oxydiert worden.

Ich versetzte einen Elektrolyten von 100 cm^3 30-n. Natronlauge mit ca. 1 gr Schwefelnatrium, entsprechend 0,411 gr Schwefel, also auf 6 gr Natronlauge ca. 0,0205 gr Schwefel.

Nach 7 Amp.-Std. erhielt ich ca. 3 gr Eisen:

Angew. Substanz . . 1,3905 gr
$BaSO_4$ . . . . . 0,0191 „
% S . . . . . *0,19* %

Eine Analyse des Elektrolyten ergab:

auf 8,93 gr Natronlauge 0,0005 gr Schwefel,

also eine Schwefelkonzentration, die ungefähr der bei der Elektrolyse ohne Zusatz von Schwefelnatrium gefundenen Konzentration (auf ca. 6 gr Natronlauge 0,00045 gr Schwefel) entspricht. Die Lösung wurde weiter elektrolysiert und nach 6 Amp.-Std. erhielt ich ein schwefelfreies Eisen. Der Elektrolyt enthielt: Auf 7,53 gr Natronlauge noch 0,0001 gr Schwefel. Aus diesem Versuche geht hervor, daß eine die durch die Pyritasche gegebene um weniges übersteigende Schwefelkonzentration genügt, um schwefelhaltiges Eisen abzuscheiden. Dabei fällt aber durch Oxydation des Sulfids zu Sulfat der Sulfidgehalt des Elektrolyten rasch, und der im Eisen enthaltende Schwefel ist nur ein Bruchteil des vorher in der Lösung vorhandenen.

Bei der elektrochemischen Oxydation von Natriumsulfid entsteht nach *Gmelin-Kraut* I, 1, 409, zuerst Natronlauge und Thiosulfat, das quantitativ in Sulfat übergeführt wird. *E. Smith*[1]) hat darauf eine Schwefelbestimmung in Kiesen durch Elektrolyse in geschmolzenem Aetzalkali aufgebaut.

Nach den in diesem Kapitel gefundenen Resultaten ist eine elektrolytische Verarbeitung von Pyritasche möglich. Da das Roh-

[1]) B. 23, 2276 (1890).

material vorher gemahlen werden muß, ließe sich damit eine Entfernung der Gangart und der Sulfate verbinden und eine Anreicherung dieser Verunreinigungen im Elektrolyten verhindern. Bei Anwendung starker Natronlauge erübrigt sich auch ein vorheriges Schmelzen mit Soda nach *A. Estelle.* Zur Gewinnung von schwefelfreiem Eisen muß der Ersatz der Pyritasche im Elektrolyten so reguliert werden, daß die Oxydation des Sulfids an der Anode die Sulfidkonzentration einen schädlichen Grad nicht erreichen läßt. Bei Verwendung unlöslicher Anoden aus Platin oder Nickel wird der Schwefel leicht zu Sulfat oxydiert. Solche Anoden kommen aber für die Technik kaum in Betracht, sodaß ein geeignetes Anodenmaterial noch gesucht werden muß. *A. Estelle* verwendet Anoden aus Eisen, sodaß bei Versuchen im Großen die Verwendbarkeit von Eisen oder vielleicht auch Magnetit zu prüfen ist. Eisen wäre, falls der Sulfidschwefel gleich gut wie an unlöslichen Anoden oxydiert wird, die beste Lösung, da dabei Anoden aus Roheisen in reines Eisen umgewandelt würden.

Mit der Annahme, die Stromausbeute sei 100 % der Theorie. ergeben sich folgende Strommengen:

160 gr	Fe_2O_3	= 6 Farad	160	Amp.-Std.
1 kg	Pyritasche	. . . . .	857	„
1,000 „	„	= 1 t	857,000	„
33,000 „	„	= 33 t pro Tag .	28,281,000	„
10,000 t	„	im Jahr	8,570,000,000	„

gibt bei 2 Volt 17,140.000 Kilowattstunden zu 4 Cts.

= *Fr. 685,600.—.*

Bei meinen Versuchen war die Stromausbeute nur 66 %, also

Fr. 1,028,400.—.

Die Stromausbeute kann verbessert werden.

Kathodenoberfläche:

Für 33 t pro Tag sind nötig 28,281,000 Amp.-Std.
entsprechend 1,178,300 Ampère

ergibt bei der in den Versuchen angewandten Stromdichte von:

0,005 Amp./cm² = 50 Amp./m²

eine Kathodenoberfläche von *23,566* m².

Vergleicht man diese Zahlen mit der Bilanz für die Reduktion mit gasförmigem Wasserstoff (s. S. 26), so folgt, daß von allen Verfahren zur Darstellung von Eisen ohne Kohle das elektrolytische am günstigsten ist.

Zusammenstellung der Resultate.

Folgende Vorschläge wurden experimentell geprüft:

1. Pyritasche kann durch Vorerhitzung leitfähig gemacht und dann durch elektrische Widerstandserhitzung entschwefelt und gesintert werden. Der entstandene, stückige Magnetit ist zur Verhüttung im Hochofen geeignet.

2. Es ist möglich, Pyritasche bei ca. 1000° mit Wasserstoff zu schwefelfreiem Eisen, aus dem durch Schmelzen im elektrothermischen Ofen unter Zusatz von Kalk Stahl erzeugt werden kann, zu reduzieren.

3. Durch gemeinschaftliche Verkokung — mit gleichzeitiger Gewinnung von Leuchtgas und dessen Nebenprodukten — von feingepulverter Pyritasche und Steinkohle entsteht ein schwefelärmeres, stückiges Zwischenprodukt von reduziertem Eisen mit großem Kohlenstoffgehalt, das auf Stahl oder Ferrosilizium verarbeitet werden kann.

4. Wegen der entschwefelnden Wirkung des Siliziums kann aus brikettierten, schwefelhaltigen Kiesabbränden mit Kohle und Kieselsäure im elektrischen Ofen ein reines Ferrosilizium erschmolzen werden.

5. Da starke Natronlauge Eisenoxyd zu Natriumferrit auflöst, bietet sich die Möglichkeit, in einem alkalischen Elektrolyten, in dem Pyritasche aufgeschlämmt wird, auf der Kathode schwefelfreies Eisen niederzuschlagen, indem das Sulfid an der Anode zu Sulfat oxydiert wird.

Bei den heutigen Verhältnissen in der Schweiz ist die Verarbeitung gesinterter Pyritasche mit Kohle, sei es im Hochofen auf Roheisen oder im elektrischen Ofen auf Ferrosilizium, am günstigsten.

Es ist anzunehmen, daß in der Zukunft die elektrolytische Eisengewinnung, als einfachster der möglichen Prozesse, alle andern Verfahren verdrängen wird.

CURRICULUM VITAE.

Ich, Ernst Karl Schaffner von Basel und Anwil (Kt. Baselland), wurde am 10. Juli 1893 als Sohn des Adolf Schaffner, Kassadiener, und der Elisabeth geb. Grieder in Basel geboren.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, das Untere- und Obere Gymnasium und erhielt dort im Frühjahr 1912 das Reifezeugnis, auf Grund dessen ich im November 1912 an der Universität Basel immatrikuliert wurde. Nach längerem Militärdienst entschloß ich mich zum Studium der Chemie und arbeitete vom Wintersemester 1913/14 an in der Anorganischen Abteilung bei Herrn Professor Dr. F. Fichter. Im Januar 1917 bestand ich das anorganische und, nachdem ich bis Ende Sommersemester 1917 in der Organischen Abteilung bei Herrn Professor Dr. H. Rupe tätig gewesen war, im Oktober desselben Jahres das organische Vorexamen.

Auf 1. Oktober 1917 wurde ich Assistent an der Anorganischen Abteilung und begann unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Fichter die vorliegende Arbeit.

Seit dem Jahre 1912 war ich 33 Monate im Militärdienst.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: A. Bernoulli, A. Bieberbach, K. Egli, F. Fichter, R. Fueter, A. Hagenbach, H. Kreis, H. Preiswerk, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt, H. Veillon und H. Zickendraht.

Allen diesen Herren spreche ich für ihre Bemühungen meinen verbindlichsten Dank aus; insbesondere ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. F. Fichter für seine mannigfachen Belehrungen und Anregungen herzlichst zu danken.